

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

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Воробйова Вікторія Іванівна

УДК 620.197.3

ДИСЕРТАЦІЯ

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

05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____В.І. Воробйова

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

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», МОН України, Київ, 2023.

В дисертаційній роботі шляхом валоризації агропромислових жомів плодово-ягідних культур набуло подальшого розвитку вирішення важливої науково-практичної проблеми підвищення корозійної стійкості металів в атмосферних умовах та водних нейтральних середовищах, за рахунок використання екологічно безпечних, багатокomпонентних за складом рослинних екстрактів та комбінаційних сумішей на їх основі із синергетичною сполукою — триалкоксисиланом. Запропоновані наукові підходи до створення та використання нових «зелених» інгібіторів корозії металів із врахуванням, інгібувальних властивостей основних груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини, базуючись на виборі системи розчинників для цілеспрямованого отримання рослинних екстрактів із широким спектром різних класів природних органічних сполук комплексної інгібувальної дії, особливостей корозійних процесів та процесу формування захисних плівок у різних середовищах.

Розглянуто сучасний стан наукових досліджень, одержання і практичного застосування «зелених» інгібіторів корозії для вирішення проблем корозії металів на етапі зберігання/транспортування, для забезпечення надійного функціонування обладнання, що працює в агресивних корозивних середовищах у значному сегменті промисловості. Показано, що однією із ключових у розвитку сучасної галузі хімічної технології засобів протикорозійного захисту металів є концепція екологізації та впровадження «зелених» технологій, що

обумовлено жорстким нормативним регулюванням ЄС щодо використання токсичних розчинників/реагентів для синтезу, постійне здороження сировини та інше. Окреслено пріоритетний напрямок досліджень та розробок у світі та Україні — розвиток інноваційних, енерго– та ресурсозберігаючих методів вилучення «зелених» сполук з багатотоннажних відходів харчової промисловості/агропромислового комплексу та залучення їх у хімічну технологію одержання засобів протикорозійного захисту.

Розроблено комплексний, обґрунтований підхід до створення інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук і прогнозування їх інгібувальних властивостей, який базується на використанні системи екстрагентів 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. В дисертаційній роботі проаналізовано та обговорено наукові аспекти вибору та цільового вилучення основних груп сполук вторинних метаболітів плодово-ягідних культур для створення інгібіторів корозії комплексної дії та питання зв'язку адсорбційних, інгібіторних, антиоксидантних властивостей та електронних характеристик поверхні металу з молекулярними параметрами інгібіторів, що дозволяють прогнозувати їх ефективність.

Проведено кореляційний аналіз, прогнозування інгібувальної дії, корозійно-електрохімічна поведінка та особливості механізму захисної дії природних органічних сполук відповідно до їх класифікації за групами вторинних метаболітів рослинної сировини у корозійному водному середовищі та в умовах атмосферної корозії. Показано, що загальна концепція оцінки адсорбційної здатності та, як наслідок, їх інгібіторних властивостей на основі загальних електронних характеристик індивідуальних сполук не дозволяє однозначно прогнозувати інгібувальну ефективність рослинних екстрактів, що

є сумішшю природних органічних сполук. Показано можливість використання показника антиоксидантної активності, що має зв'язок та корелює з електронними характеристиками (дескрипторами) молекул, як додаткового прогностичного та порівняльного параметра інгібувальної дії. На основі комплексу досліджень корозійно-електрохімічної поведінки у корозійному водному середовищі та в умовах атмосферної корозії представників основних груп сполук рослинної сировини, запропонована класифікація та обґрунтовано критерії вибору цільового вилучення декількох груп сполук для створення інгібіторів корозії широкого спектра захисної дії та урізноманітнити застосування в корозивних середовищах. Отримані результати стали підґрунтям формування наукових основ створення інгібіторів корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук, згідно з якими екстракції з сировини підлягають переважно терпенові та поліфенольні групи сполук, а вплив процесу формування плівки, що супроводжується хімічними перетвореннями та впливає на протикорозійну ефективність є головним моментом при оцінці інгібіторних властивостей суміші сполук та встановленні механізму їх захисної дії.

В дисертаційній роботі було теоретично доведено та експериментально обґрунтовано новий концептуальний підхід до використання системи екстрагентів для отримання складу екстрактів жомів плодово-ягідних культур, комплексного протикорозійного призначення, який базується на застосуванні суміші із розчинників з помірною полярністю та забезпечує вилучення речовин, що належать до різних груп природних органічних сполук: переважно терпенових та поліфенольних. Підтверджено, що достатня ефективність інгібування (98–99%) досягається при використанні оптимізованого складу розчинника для широкого переліку продуктів перероблення плодово-ягідних культур. Оцінено перспективність використання новітніх «зелених» розчинників, а саме низькотемпературних евтектичних розчинників (НЕР) для екстракції жомів плодово-ягідних культур. Встановлено, що НЕР: бетаїн-

молочна кислота, пролін-молочна кислота, мають селективність екстракційної дії відносно поліфенольних сполук, що обмежує їх використання як інгібіторів корозії металів комплексної дії. Сконцентровано увагу на перспективності використанні продуктів перероблення абрикоса, винограду, персика та томату для подальшого використання та вивчення механізму інгібувальної дії. Вперше встановлено якісний склад та кількісний вміст основних класів сполук, що екстрагуються з рослинної сировини системою розчинників *i*-PrOH:EtOH:H₂O/45:30:25.

У результаті аналізу якісного та кількісного складу отриманих екстрактів виявлено 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%. Вперше виявлено, що леткими сполуками отриманих екстрактів жомів винограду, абрикосу, персика та томату є: 10 альдегідів (гексаналь, гептаналь, бутаналь, (*E,E*)-2,4-гексادیеналь, октаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, фурфуральдегід, бузковий альдегід, ванілін), естер — гексилацетат, спирти та 2 кетони (β -іонон, 6-метил-5-гептан-2-он), 7 терпенових сполук (ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол, α -терпеніол).

На основі результатів досліджень наведено методику/алгоритм розробки інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук потенційно перспективних агропромислових відходів. В основу методики покладена нова концепція комплексного визначення та аналізу рослинних екстрактів, отриманих системою екстрагентів із варіацією їх полярності, в якій використовується аналіз даних компонентного складу та антиоксидантних властивостей рослинних екстрактів, як прогностичних параметрів оцінки протикорозійної ефективності дії.

Вперше встановлено ефективність використання екстрактів жому винограду, абрикосу, персика та томату, отриманих сумішшю із розчинників

i-PrOH:EtOH:H₂O, з помірною полярністю, як інгібіторів корозії вуглецевих сталей, міді та її сплавів в атмосферному та водних нейтральних корозійно-агресивних середовищах ($Z = 98\text{--}99\%$). Досліджувані рослинні екстракти мають високу ефективність у корозійно-агресивних водних середовищах в інтервалі температур (20–50 °C) у статичних умовах та у потоці рідини, а також при їх використанні як летких інгібіторів атмосферної корозії при постійній вологості повітря і температурі без конденсації вологи на зразках та в умовах впливу різних кліматичних факторів.

Вперше виявлено, що формування на поверхні сталі захисної плівки рослинними екстрактами як із газової фази, так і у водному розчині має пролонгований характер. При використанні рослинних екстрактів як летких інгібіторів атмосферної корозії пролонгований процес обумовлено процесом їх випаровування, адсорбцією на поверхні металу, що супроводжується ростом товщини захисної плівки (25–40 нм), і пов'язано з утворенням бар'єрного шару індивідуальними сполуками і продуктами їх поліконденсації та полімеризації. Методом твердофазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією доведено пролонговану зміну складу летких сполук екстрактів. Встановлено, що за 12 годин в газову фазу переходять спирти, ненасичені альдегіди (гексаналь, гептаналь, (*E,E*)-2,4-гексадіеналь) та незначна частина ароматичних альдегідів (бензальдегід, фурфуральдегід). Протягом 24 годин — ароматичні альдегіди (фурфуральдегід, бензальдегід, бузковий альдегід, ванілін), частина кетонів (переважно β -іонон та 6-метил-5-гептан-2-он) та незначна частина монотерпенових сполук (лімонен, ліналоол, β -циклоцитраль, гераніол). Продовж 48 годин: монотерпенові феноли (тимол, карвакрол) та інші терпенові сполуки (α -терпеніол, лімонен), альдегіди: 2-фенілацетальдегід та залишкова частина кетонів (переважно 6-метил-5-гептен-2-он). За 72 години залишкова частина терпенових сполук (тимол, карвакрол, α -терпеніол, лімонен).

У нейтральному водному середовищі закономірністю формування на поверхні сталі захисної плівки компонентами екстрактів, є пролонгований процес їх хімічного перетворення як на поверхні металу, так і у об'ємі розчину, що в корозивному водному середовищі обумовлює їх проінгібуючий ефект. Проінгібуючий ефект екстрактів жомів винограду, абрикосу, персика та томату у нейтральному водному середовищі, обумовлено хімічним перетворення їх компонентів з формуванням продуктів конденсації: флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних адуктів. Встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, що формують адсорбційно-полімеризаційний шар (50–90 нм) на сталевій поверхні у водному середовищі. Теоретично на основі квантово-хімічних досліджень обґрунтовано зв'язок між структурними параметрами, адсорбційними та інгібувальними властивостями флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів. Поєднання в структурах адуктів декількох фрагментів, просторово розміщених в різних площинах та збільшена кількість гідроксильних груп, підвищує їх адсорбційну, антиоксидантну та інгібіторну здатність.

Отримані результати, розвивають та поглиблюють сучасні уявлення щодо закономірностей формування на поверхні сталі захисних плівок рослинними екстрактами у корозійно-агресивному водному та атмосферному середовищі, створюють наукову базу для розробки «зелених» комбінаційних сумішей комплексної дії на їх основі. Створено синергетичні комбінаційні інгібітори корозії металів, на основі екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини та триалкоксисилану, а саме 3-амінопропілтриетоксисилан, що поліпшують захисну дію екстрактів, зменшують концентрацію їх використання та урізноманітнюють сфери застосування. Синергетичні комбінаційні суміші можна використовувати: для запобігання корозії вуглецевих сталей та кольорових металів (мідь, латунь) як у водних нейтральних розчинах, так і як засоби протикорозійного захисту від атмосферної корозії, інгібітори до лакофарбового покриття, присадки до змащувально-охолоджуючих рідин.

Перевагою нових комбінаційних сумішей є забезпечення нададитивної інгібіторної дії компонентів та ефекту захисної післядії у водно-сольових нейтральних середовищах та в умовах атмосферної корозії.

Встановлено, що підвищення інгібіторної ефективності за сумісної дії комбінацій рослинних екстрактів жомів винограду, абрикосу, персика та томату із 3-амінопропілтриетоксисиланом відбувається в наслідок 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/сполук їх хімічного перетворення та продуктів їх сополімеризації з 3-амінопропілтриетоксисиланом. Розроблено технологічну схему отримання рослинних екстрактів та комбінаційних сумішей на їх основі, яка дозволяє реалізувати хімічну технологію одержання засобу протикорозійного захисту. Складені технологічні рекомендації щодо використання «зелених» інгібіторів корозії комплексної дії.

Дослідно-промисловими випробуваннями та апробацією проведеною на підприємствах України доведена практична доцільність і техніко-економічна ефективність застосування нових, екологічно безпечних інгібіторів корозії комплексної дії для тимчасового протикорозійного захисту під час зберігання та транспортування в умовах атмосферної корозії та у водних нейтральних середовищах, як присадки до змащувально-охолоджуючих рідин (ЗОР) та лакофарбового покриття (ЛКП). Розроблено проєкт технологічного регламенту на отримання інгібіторів корозії. Запропоновані нові інгібітори корозії металів комплексної дії за своєю ефективністю не поступаються захисній дії відомих інгібіторів корозії металів торговельний марок вітчизняних виробників ITSWATER™ та PuroTech. Проведено апробаційні випробування протикорозійної ефективності розроблених інгібіторів для тимчасового протикорозійного захисту складових металургійного обладнання в умовах впливу різних кліматичних факторів (Акти промислових випробувань спільно з

ПАТ «ДГМ ГРУП», (м. Дніпро). Дослідно-промисловими випробуваннями спільно з АТ «ДНПРОТЯЖМАШ» (м. Дніпро) та ТОВ ПКФ «СТАНКОГІДРОСЕРВІС» (м. Дніпро) доведено високу протикорозійну ефективність розроблених інгібіторів для тимчасового протикорозійного захисту обладнання із чорних та кольорових металів в складських умовах при постійній вологості повітря і температурі. Проведені промислові випробування ефективності дії інгібіторів у закритій оборотній охолоджувальній системі обладнання охолодження збору молочної продукції в умовах ПАТ «Ковельмолоко» (м. Луцьк). Спільно із ТОВ «КРОН» за разовим технологічним регламентом проведено промисловий випуск партії інгібітору корозії. Апробовано використання інгібіторів у складі змащувально-охолоджуючих рідин (ЗОР) та лакофарбових покриттів (ЛКП) промислової продукції ТОВ «КРОН» (м. Дніпро), що дозволило підвищити короткостроковий захист після технологічних операцій із використанням ЗОР та надійність захисту лакофарбових покриттів. 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). Від ТОВ науково-виробниче підприємство «КНП-Технологія» (м. Дніпро) отримано довідку про апробацію результатів роботи у технологічному процесі використання відходів технічних/рослинних культур та отриманні інгібітору (м. Дніпро). Застосування отриманих результатів дисертаційної роботи дозволило посприяти вирішенню задачі захисту від корозії обладнання/виробів, що експлуатуються та зберігаються у корозійно-агресивних водних та повітряних корозійних середовищах, що має значний позитивний економічний ефект, сприяє збереженню металофонду країни та економії ресурсів країни.

Ключові слова: корозія, інгібітори, сталь, рослинні відходи, природні органічні сполуки, екстракт рослинної сировини, триалкоксисилан, атмосферне середовище, водні середовища.

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.

In the dissertation work, through the valorization of agro-industrial pulps of fruit and berry crops, the solution of the important scientific and practical problem of increasing the corrosion resistance of metals in atmospheric conditions and water neutral environments, due to the use of environmentally safe, multi-component plant extracts and combination mixtures based on them, was further developed a synergistic compound — trialkoxysilane. Proposed scientific approaches to the creation and use of new "green" metal corrosion inhibitors, taking into account the inhibitory properties of the main groups of compounds of secondary metabolites of plant raw materials, based on the choice of a solvent system for the purposeful preparation of plant extracts with a wide range of different classes of natural organic compounds of complex inhibitory action, features corrosion processes and the process of formation of protective films in various environments.

The current state of scientific research, obtaining and practical application of "green" corrosion inhibitors to solve the problems of metal corrosion at the stage of storage/transportation, to ensure the reliable functioning of equipment operating in aggressive corrosive environments in a significant segment of industry is considered. It is shown that one of the key factors in the development of the modern field of chemical technology of anti-corrosion protection of metals is the concept of greening and the introduction of "green" technologies, which is due to the strict regulatory regulation of the EU regarding the use of toxic solvents/reagents for synthesis, the

constant increase in the price of raw materials, etc. The priority direction of research and development in the world and in Ukraine is outlined — the development of innovative, energy- and resource-saving methods of extracting "green" compounds from multi-tonnage waste of the agro-industrial complex and their involvement in the chemical technology of obtaining anti-corrosion protection products.

A comprehensive, substantiated approach to the creation of corrosion inhibitors of complex action based on natural organic compounds and prediction of their inhibitory properties has been developed, which is based on the use of a system of extractants to extract 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, connection of their protective properties with chemical transformations of constituent compounds in corrosive environments. The dissertation analyzed and discussed the scientific aspects of the selection and targeted extraction of the main groups of compounds of secondary metabolites of fruit and berry crops for the creation of corrosion inhibitors of complex action and the issue of the connection of adsorption, inhibitory, antioxidant properties and electronic characteristics of the metal surface with the molecular parameters of the inhibitors, which allow predict their effectiveness.

Correlation analysis, prediction of inhibitory action, corrosion-electrochemical behavior and peculiarities of the mechanism of protective action of natural organic compounds were carried out according to their classification by groups of secondary metabolites of plant raw materials in a corrosive water environment and under conditions of atmospheric corrosion. It is shown that the general concept of evaluating the adsorption capacity and, as a result, their inhibitory properties based on the general electronic characteristics of individual compounds does not allow to unambiguously predict the inhibitory efficiency of plant extracts, which are a mixture of natural organic compounds. The possibility of using the indicator of antioxidant activity, which has a connection and correlates with the electronic characteristics of molecules, as an additional prognostic and comparative parameter of the inhibitory

effect is shown. On the basis of a set of studies of corrosion-electrochemical behavior in a corrosive water environment and under conditions of atmospheric corrosion of representatives of the main groups of compounds of plant raw materials, a classification is proposed and criteria for the selection of targeted extraction of several groups of compounds to create corrosion inhibitors of a wide spectrum of protective action and to diversify their use in corrosive environments are substantiated. The obtained results became the basis for the formation of the scientific basis for the creation of metal corrosion inhibitors of complex action based on natural organic compounds, according to which extraction from raw materials is mainly subject to terpene and polyphenolic groups of compounds, and the influence of the film formation process, which is accompanied by chemical transformations and affects the anti-corrosion efficiency, is the main moment when evaluating the inhibitory properties of a mixture of compounds and establishing the mechanism of their protective action.

In the dissertation, a new conceptual approach to the use of a system of extractants to obtain the composition of pulp extracts of fruit and berry crops, a complex anti-corrosion purpose, which is based on the use of a mixture of solvents with moderate polarity and ensures the extraction of substances belonging to different groups, was theoretically proven and experimentally substantiated in the dissertation natural organic compounds: mainly terpenic and polyphenolic. It has been confirmed that sufficient inhibition efficiency (98–99%) is achieved when using an optimized composition of the solvent for a wide range of fruit and berry processing products. The perspective of using the latest "green" solvents, namely deep eutectic solvents (DES) for the extraction of pulp of fruit and berry crops, was evaluated. It was established that DES: betaine-lactic acid, proline-lactic acid, have a selectivity of extraction action with respect to polyphenolic compounds, which limits their use as complex corrosion inhibitors of metals. Attention is focused on the prospective use of apricot, grape, peach and tomato processing products for further use and study of the inhibitory action mechanism. For the first time, the qualitative composition and

quantitative content of the main classes of compounds extracted from plant raw materials with the *i*-PrOH:EtOH:H₂O/45:30:25 solvent system were determined.

As a result of the analysis of the qualitative and quantitative composition of the obtained extracts, aldehydes 14.34–29.19%, ketones 1.07–7.7%, alcohols 1.5–8.4%, monoterpene phenols 8.06–12%, 34% of polyphenolic compounds — 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 volatile compounds of the obtained extracts of grape, apricot, peach and tomato pomace are: 10 aldehydes (hexanal, heptanal, butanal, (*E,E*)-2,4-hexadienal, octanal, benzaldehyde, 2-phenylacetaldehyde, furfuraldehyde, lilac aldehyde, vanillin), ester — hexyl acetate, alcohols and 2 ketones (β -ionone, 6-methyl-5-heptan-2-one), 7 terpene compounds (linalool, limonene, β -cyclocitral, thymol, carvacrol, geraniol, α -terpeniol). The methodology/algorithm for the development of complex corrosion inhibitors based on natural organic compounds of potentially promising agro-industrial wastes is given. The methodology is based on a new concept of comprehensive determination and analysis of plant extracts obtained by a system of extractants with a variation of their polarity, which uses data analysis of the component composition and antioxidant properties of plant extracts as prognostic parameters for assessing the anti-corrosion effectiveness.

For the first time, the effectiveness of the use of grape, apricot, peach and tomato pomace extracts obtained by a mixture of *i*-PrOH:EtOH:H₂O solvents with moderate polarity as corrosion inhibitors of carbon steels, copper and its alloys in atmospheric and aqueous neutral aggressive environments was established ($Z = 98–99\%$). The studied plant extracts are highly effective in aggressive water environments in the temperature range (20–50 °C) under static conditions and in liquid flow, as well as when they are used as volatile inhibitors of atmospheric corrosion at constant air humidity and temperature without moisture condensation on samples and under the influence of various climatic factors.

It was discovered for the first time that the formation of a protective film on the surface of steel by plant extracts both from the gas phase and in an aqueous solution

has a prolonged character. When plant extracts are used as volatile inhibitors of atmospheric corrosion, the prolonged process is caused by their evaporation process, adsorption on the metal surface, which is accompanied by an increase in the thickness of the protective film (25–40 nm), and is associated with the formation of a barrier layer by individual compounds and their polycondensation products and polymerization. The method of solid-phase microextraction with gas chromatography in combination with mass spectrometry proved a prolonged change in the composition of volatile compounds of the extracts. It was established that alcohols, unsaturated aldehydes (hexanal, heptanal, (*E,E*)-2,4-hexadienal) and a small amount of aromatic aldehydes (benzaldehyde, furfuraldehyde) pass into the gas phase in 12 hours. Within 24 hours — aromatic aldehydes (furfuraldehyde, benzaldehyde, lilac aldehyde, vanillin), a part of ketones (mainly β -ionone and 6-methyl-5-heptan-2-one) and a small part of monoterpene compounds (limonene, linalool, β -cyclocitral, geraniol). After 48 hours: monoterpene phenols (thymol, carvacrol) and other terpene compounds (α -terpeneol, limonene), aldehydes: 2-phenylacetaldehyde and a residual part of ketones (mainly 6-methyl-5-hepten-2-one). In 72 hours, the remaining part of terpene compounds (thymol, carvacrol, α -terpeneol, limonene).

In a neutral aqueous environment, the regularity of the formation of a protective film on the steel surface by the components of the extracts is a prolonged process of their chemical transformation both on the surface of the metal and in the volume of the solution, which in a corrosive aqueous environment determines their inhibitory effect. The inhibitory effect of grape, apricot, peach, and tomato pulp extracts in a neutral aqueous environment is due to the chemical transformation of their components with the formation of condensation products: flavanol-anthocyanin and flavanol-aldehyde adducts. The chemisorption type of interaction of compounds forming an adsorption-polymerization layer (50–90 nm) on a steel surface in an aqueous environment is established. Theoretically, on the basis of quantum chemical studies, the relationship between structural parameters, adsorption and inhibitory properties of flavanol-anthocyanin and flavanol-aldehyde adducts is substantiated.

The combination in the structures of adducts of several fragments spatially placed in different planes and the increased number of hydroxyl groups increases their adsorption, antioxidant and inhibitory capacity.

The obtained results develop and deepen modern ideas about the regularities of the formation of protective films on the surface of steel by plant extracts in a aggressive water and atmospheric environment, create a scientific basis for the development of "green" combination mixtures of complex action based on them. Synergistic combination inhibitors of metal corrosion have been created based on extracts of plant raw materials processing products and trialkoxysilane, which improve the protective effect of the extracts, reduce the concentration of their use and diversify the fields of application. Synergistic combination mixtures can be used: to prevent corrosion of carbon steels and non-ferrous metals (copper, brass) both in aqueous neutral solutions, and as anti-corrosion protection against atmospheric corrosion, paint inhibitors, additives to lubricating and cooling fluids.

It was established that the increase in inhibitory efficiency under the combined action of combinations of plant extracts of grape, apricot, peach and tomato pulp with 3-aminopropyltriethoxysilane occurs as a result of chemisorption processes with the formation of siloxane (Si-O-Si), (Si-O-C) and metal-siloxane (Si-O-Fe) bonds, which contributes to the formation of a polymer-like film on the metal surface. A technological scheme for obtaining plant extracts and combination mixtures based on them has been developed. Technological recommendations for the use of "green" corrosion inhibitors of complex action have been drawn up.

The practical feasibility and technical and economic efficiency of the use of new, environmentally safe corrosion inhibitors of complex action for temporary anti-corrosion protection in atmospheric corrosion conditions and in aqueous neutral environments, as additives to lubricants, have been proven by research and industrial tests and approbation conducted at enterprises of Ukraine. A project of technological regulations for obtaining corrosion inhibitors has been developed. The proposed new metal corrosion inhibitors of complex action are not inferior in their effectiveness to

the protective action of the well-known metal corrosion inhibitors of manufacturers ITSWATER™ and PuroTech. Approbation tests of the corrosion efficiency of the inhibitors for corrosion protection of metallurgical equipment components under the influence of various climatic factors were carried out ("DGM GRUP", Dnipro). Research and industrial tests jointly with "DNIPROTYAZHMASH" (Dnipro) and "STANKOHYDROSERVIS" (Dnipro) proved the high anti-corrosion efficiency of the developed inhibitors for the temporary anti-corrosion protection of equipment made of ferrous and non-ferrous metals in warehouse conditions at constant air humidity and temperature. Industrial tests of the effectiveness of the inhibitors in a closed recirculating cooling room were carried out system of cooling equipment for the collection of dairy products in the conditions of "Kovelmoloko" (Lutsk). Together with "KROH", according to technological regulations, the industrial production of a batch of corrosion inhibitor was carried out. The use of inhibitors in the composition of lubricating and cooling fluids and paint coatings was tested of industrial products "KROH" (Dnipro), which made it possible to increase the term protection after technological operations with the use of hazardous materials and the reliability of the protection of paint coatings. A certificate of approbation of the results of the work in the technological process of using industrial/plant crop waste and obtaining an inhibitor was received from the "KNP-Technology" (Dnipro). The application of the obtained results of the dissertation made it possible to contribute to solving the problem of corrosion protection of equipment/products operated and stored in aggressive water and air corrosive environments, which has a significant positive economic effect, contributes to the preservation of the country's metal stock and the saving of the country's resources.

Key words: corrosion, inhibitors, steel, plant waste, natural organic compounds, extract of plant raw materials, trialkoxysilane, atmospheric environment, water environment.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

- 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; ISBN13 9781138046658. – 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.*

Статті у наукових фахових виданнях:

- 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 corrosi on i nhibitor / **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.*

Патенти:

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.

Навчально-наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

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. Сєверодонецьк. Ч. I/[укл.: Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк: [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. Сєвєродонецьк. Ч. I / укладач В. Ю. Тарасов – Сєвєродонецьк : 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	33
ВСТУП.....	35
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА “ЗЕЛЕНИХ” ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ.....	47
1.1 Інгібітори корозії: сучасний стан виробництва та застосування у Світі, тенденції розвитку.....	47
1.2 Перспективність комплексної дії інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук рослинної сировини та/або продуктів їх переробки	61
1.3 Особливості корозійних процесів та основні механізми дії інгібіторів корозії металів у нейтральному водному та атмосферному середовищах	77
1.4. Основні сучасні підходи щодо прогнозування протикорозійної дії інгібіторів корозії і спрямованого модифікування та універсалізації їх захисних властивостей.....	86
1.5 Валоризація відходів переробки рослинної сировини як джерело природних органічних сполук	100
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	106
2.1 Характеристика матеріалів та сировини.....	106
2.1.1 Матеріали та модельні середовища.....	106
2.1.2 Характеристика рослинної сировини та екстракція суміші природних органічних сполук.....	107
2.2 Корозійні випробування.....	109
2.2.1 Дослідження ефективності дії інгібіторів при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температурі без та з	

періодичною конденсацією вологи на зразках	109
2.2.2 Лабораторні випробування інгібіторів для оцінки ефективності захисту металів від корозії у водних середовищах.....	112
2.3 Електрохімічні дослідження.....	114
2.4 Оцінка інгібітору на фунгіцидність.....	116
2.5 Мікроскопічні дослідження.....	117
2.6 Вивчення компонентного складу рослинних екстрактів.....	117
2.6.1 ІЧ-спектральні дослідження.....	117
2.6.2 Газовий та рідинний хромато-мас-спектральний методи аналізу.....	117
2.6.3 Високоєфективна рідинна хроматографія з діод-матричним детектором (ВЕРХ)	117
2.6.4 Твердофазна мікроекстракція з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією.....	119
2.6.5 Визначення загальної суми фенольних сполук, загального вмісту флавоноїдів	121
2.6.3 Визначення антиоксидантних/антирадикальних властивостей рослинних екстрактів.....	122
2.7 Квантово-хімічні розрахунки.....	123

РОЗДІЛ 3 ВИБІР РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ЕКСТРАКЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ.....

3.1 Прогнозна оцінка адсорбційної здатності та визначення інгібуючих властивостей основних груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини	125
3.1.1 Оцінка інгібуючих властивостей терпенових сполук та	

	29
альдегідів при формуванні захисної плівки із газової фази.....	135
3.1.2 Оцінка інгібіторних властивостей поліфенольних, терпенових, сульфур та нітрогеновмісних сполук при формуванні захисної плівки у водному розчині.....	144
3.2 Визначення впливу розчинника на ефективність виділення груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини.....	158
3.3 Оптимізація складу суміші екстрагенту	169
3.4 Аналіз компонентного складу рослинних екстрактів отриманих екстрагентом після оптимізації його складу	173
3.4.1 Визначення якісного складу та кількісного вмісту екстрактів продуктів перероблення плодово-ягідних культур методом газової хромато-мас-спектрометрії.....	173
3.4.2 Ідентифікація поліфенольних сполук в рослинних екстрактах.....	177
3.4.3 Визначення антиоксидантної активності рослинних екстрактів.....	183
Висновки до розділу 3.....	196
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ «ЗЕЛЕНИХ» ЛЕТКИХ СПОЛУК ЕКСТРАКТІВ ЯК ІНГІБІТОРІВ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ.....	201
4.1 Захисні властивості екстрактів рослинної сировини як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі.....	201
4.1.1 Випробування при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температурі без та з періодичною конденсацією вологи на зразках.....	202
4.1.2 Корозійно-електрохімічна поведінка сталі при використанні «зелених» летких сполук екстрактів.....	209
4.2 Формування, механізм захисної дії та структура захисних	

плівок, утворених леткими сполуками екстрактів на поверхні сталі.....	212
4.2.1 Зміна складу екстрактів в процесі самочинного випаровування його летких сполук.....	212
4.2.2 Дослідження закономірностей кінетики формування та механізму інгібувальної дії рослинних екстрактів як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі.....	218
4.3 Випробування функціональних властивостей матеріалів для захисту сталі в умовах атмосферної корозії.....	237
Висновки до розділу 4.....	240
РОЗДІЛ 5 РОСЛИННІ ЕКСТРАКТИ ЯК ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ СТАЛІ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	242
5.1 Інгібування корозії сталі у нейтральних водних розчинах....	242
5.1.1 Корозійна та електрохімічна поведінка сталі при використанні екстрактів рослинної сировини у водних розчинах	242
5.1.2 Формування захисних плівок, утворених сполуками рослинних екстрактів на поверхні сталі у водному середовищі.....	261
5.2. Механізм інгібування та дослідження поверхневих плівок, утворених при введенні екстрактів рослинної сировини у водне середовище.....	274
Висновки до розділу 5.....	309
РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА ІНГІБІТОРНИХ КОМПОЗИЦІЙ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ТРИАЛКОКСИСИЛАНУ.....	310
6.1 Інгібування корозії сталі у водних системах комбінаційними сумішами на основі природних органічних сполук та триалкоксисилану	313
6.1.1 Корозійно-електрохімічна поведінка сталі при	

	31
використанні інгібіторних композиції у водних середовищах	313
6.1.2 Дослідження захисних шарів та механізму формування з водних розчинів на поверхні сталі інгібіторними композиціями.....	324
6.2 Інгібування атмосферної корозії сталі інгібіторними композиціями.....	339
6.2.1 Електрохімічна та корозійна поведінка сталі при використанні інгібіторів на основі природних органічних сполук та силану.....	339
6.2.2 Механізм інгібування поверхневих плівок, утворених леткими сполуками інгібіторних композицій в умовах атмосферного середовища.....	345
6.2.3 Оцінка ефективності інгібіторів корозії комплексної дії щодо кольорових металів.....	357
Висновки до розділу 6.....	364
Розділ 7 ЗАСТОСУВАННЯ ІНГІБІТОРІВ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ У ПРАКТИЦІ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ	366
7.1 Порівняння розроблених інгібіторів із промисловими комерційними інгібіторами.....	368
7.2 Оцінка ефективності дії інгібіторів корозії комплексної дії у промислових умовах.....	375
7.3 Використання інгібіторів при захисті металів в умовах атмосферної корозії	380
7.4 Оцінка техніко-економічної ефективності та екологічної безпечності використання запропонованих інгібіторів в протикорозійному захисті.....	386
Висновки до розділу 7.....	388
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ.....	489
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	394

ДОДАТОК А. Список опублікованих праць за темою дисертації.....	343
ДОДАТОК Б Квантово-хімічні розрахунки.....	444
ДОДАТОК В Додаткові результати фізико-хімічних методів аналізу....	447
ДОДАТОК Г Акти дослідно-промислових випробувань та апробації досліджень	449
ДОДАТОК Д Паспорт безпеки інгібітору.....	471

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

- АБТС – 2,2'-азино-біс-(3-етилбензтіозолін-6-сульфо кислоти)діамонієва сіль;
- АОА – антиоксидантна активність/здатність, %;
- АСМ – атомно-силова мікроскопія;
- ВЕРХ – високоефективна рідина хроматографія;
- ГА – галова кислота;
- ГХ-МС – газова хромато-мас-спектрометрія;
- ДФПГ – 2-дифеніл-1-пікрилгідрозил;
- ЕЖВ – екстракт жому винограда;
- ЕЖА – екстракт жому абрикоса;
- ЕЖП – екстракт жому персика;
- ЕЖТ – екстракт жому томата;
- Е_{ВЗМО} - Енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі, eV;
- Е_{НВМО} Енергія нижчої вакантної молекулярної орбіталі, eV;
- ЗВП – загальний вміст поліфенольних сполук;
- ЗВФ – загальний вміст флавоноїдів;
- ІК – інгібітор корозії;
- ІЧ – інфрачервона спектроскопія;
- i*-PrOH – ізопропіловий спирт;
- КВ – кверцетин;
- КІ-ЕЖВ – комбінаційний інгібітор на основі екстракту жому винограду;
- КІ-ЕЖА – комбінаційний інгібітор на основі екстракт жому абрикосу;
- КІ-ЕЖП – комбінаційний інгібітор на основі екстракт жому персика;
- КІ-ЕЖТ – комбінаційний інгібітор на основі екстракт жому томату;
- ЛІАК – легкий інгібітор атмосферної корозії;
- НЕР – низькотемпературний евтектичний розчинник;

SEM – скануюча електронна мікроскопія;

PX-МС – рідина хромато-мас-спектрометрія;

УФ – ультрафіолетова спектроскопія;

HS-SPME-GC-MS – твердофазна мікроекстракція з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією;

A – спорідненість до електрону;

EtOH – етанол;

$E_{\text{кор}}$ – потенціал корозії металу, В;

H_2O – вода дистильована;

R_a – значення середньоарифметичної шорсткості, нм;

R_z – середньоглибинна шорсткість, нм;

R_p – поляризаційний опір;

R_t – час утримання на хроматограмі, хв.;

T – абсолютна температура, °С;

Z – ступінь захисту металу від корозії, %;

γ – коефіцієнт гальмування корозії;

K_m – гравіметричний показник швидкості корозії, $г/м^2 \times$ годину;

IP – потенціал іонізації сполуки;

ΔE = енергетичний зазор молекулярних орбіталей, еВ;

Вступ

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, що стимулюють світовий та вітчизняний ринок до розробки та впровадження новітніх підходів підвищення хімічного опору металів, зростання економічних втрат внаслідок корозії застарілої інфраструктури підприємств, необхідність захисту від корозійного руйнування обладнання технологічних операцій, необхідність протикорозійного захисту для виробів металообробної промисловості на стадії зберігання та транспортування у кризові етапи, що обумовлено епідеміологічною ситуацією, воєнними конфліктами та циклічністю потреб. Найбільш вагомими є непрямі збитки, пов'язані із руйнуванням техніки та металоконструкцій. За результатами звіту маркетингових досліджень американської компанії (Global Organic Corrosion Inhibitors Market Growth 2021-2026) одним з превалюючих методів підвищення хімічного опору матеріаліву різних сферах промисловості, залишається використання інгібіторів корозії.

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 до розробки сучасних, екологічно безпечних засобів протикорозійного захисту. Інноваційні технології направлені на економічний розвиток суспільства та передбачають ефективне використання “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 та 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, водночас науково невирішеним і 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 органічних сполук із різними фізико-хімічними властивостями, 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 як у корозійно-агресивних водних, так і у атмосферних середовищах, є вельми важливим

науковим і технічним завданням, що вирішує питання створення «зелених», екологічно безпечних засобів протикорозійного захисту та матеріалів на їхній основі для потреб значного сегменту промисловості.

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 методами скануючої електронної (СЕМ) з енергодисперсійним аналізатором та атомно-силової мікроскопії (АСМ). Ідентифікацію компонентного складу рослинних екстрактів, кількісний вміст сполук визначали за допомогою: газової (ГХ-МС) та рідинної хромато-мас-спектрометрії (РХ-МС), високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), ультрафіолетової (УФ) та інфрачервоної спектроскопії (ІЧ)). Методом твердофазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією досліджено вміст летких сполук рослинних екстрактів і кінетику їх випаровування. Теоретичні 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». Розрахунок індексів розчинності сполук проведено із

використанням комп'ютерного моделювання за допомогою програми COSMO-RS.

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» в тому числі в рамках науково-дослідних держбюджетних тем 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 «Високоєфективна 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 роботи полягала у розробці високоєфективних інгібіторів корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук екстрагованих із рослинних відходів та їх комбінаційних сумішей з триалкоксисиланами, встановленні механізму захисної дії, закономірностей формування захисних плівок у корозійно-агресивному водному і атмосферному середовищах.

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

1) З використанням корозійних, електрохімічних, спектральних, мікроскопічних 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 нітроген вмісні) 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 методику 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.

Наукова новизна отриманих результатів.

Наукова новизна одержаних результатів є основою досліджень, які спрямовані на розробку інгібіторів корозії комплексної дії на базі природних органічних сполук / розвиток / поглиблення наукового обґрунтування фізико-хімічних закономірностей захисту металів від корозії при їх 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:H₂O 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:H₂O/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 альдегіди (гексаналь, гептаналь, бутаналь, (*E,E*)-2,4-гексادیеналь, октаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, фурфуральдегід, бузковий альдегід, ванілін), естер (гексилацетат), спирт (1-гексанол), кетони (β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенові сполуки (ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол, α -терпеніол).

5. Уперше встановлено ефективність використання екстрактів жому винограду, абрикосу, персика та томату, отриманих трикомпонентним розчинником *i*-PrOH:EtOH:H₂O/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 адуктів, що, як наслідок, викликає вторинне інгібування корозійного процесу і обумовлює проінгібуючий ефект рослинних екстрактів до 98%. На основі квантово-хімічно розрахованих параметрів електронної структури флавонол-антоціанових та флавонол-альдегідних адуктів 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, які формують 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 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 3-амінопропілтриетоксисилану. 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. Запропоновані підходи щодо вибору системи розчинників для цілеспрямованого отримання рослинних екстрактів із широким спектром різних класів органічних сполук комплексної інгібуючої дії. Досліджувані рослинні екстракти мають високу ефективність у водних нейтральних середовищах в інтервалі температур (20–40 °C) у статичних умовах та у потоці рідини. Забезпечують інгібування при їх використанні як летких інгібіторів атмосферної корозії при постійній вологості повітря і температури без конденсації вологи на поверхні металу та в умовах впливу різних кліматичних факторів. Встановлена ефективність протикорозійної дії екстрактів у складі носіїв — силікагелю та інгібованого паперу для тимчасового захисту металовиробів. Розроблено комбінаційні інгібітори корозії сталі, на основі екстрактів рослинної сировини (4 види рослинних екстрактів) та триалкоксисилану (3-амінопропілтриетоксисилан), що забезпечують синергетичний ефект протикорозійної дії (Патент на корисну модель № 152897). Інгібіторні композиції можна використовувати: для запобігання корозії сталей і кольорових металів у водно-сольових розчинах та як засоби протикорозійного захисту від атмосферної корозії.

Проведено промислові випробування протикорозійної ефективності розроблених комбінаційних інгібіторів для тимчасового протикорозійного захисту складових металургійного обладнання в умовах впливу різних кліматичних факторів (Акти промислових випробувань спільно з ПАТ «ДГМ ГРУП», м. Дніпро). Дослідно-промисловими випробуваннями спільно з

АТ «ДНІПРОТЯЖМАШ» (м. Дніпро) та ТОВ «СТАНКОГИДРОСЕРВ» (м. Дніпро) доведено високу протикорозійну ефективність розроблених комбінаційних інгібіторів для тимчасового протикорозійного захисту обладнання із чорних та кольорових металів в умовах складу при постійній вологості повітря і температури. Проведені промислові випробування ефективності дії інгібіторів у закритій оборотній охолоджувальній системі обладнання охолодження збору молочної продукції в умовах ПАТ «Ковельмолоко» (м. Луцьк). Спільно із ТОВ «КРОН» за разовим технологічним регламентом проведено промисловий випуск партії інгібітору корозії комплексної дії. Апробовано використання інгібіторів у складі змащувально-охолоджуючих рідин (ЗОР) та лакофарбових покриттів (ЛКП) промислової продукції ТОВ «КРОН» (м. Дніпро), що дозволило підвищити короткостроковий захист після технологічних операції 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). Спільно із ТОВ науково-виробниче підприємство «КНП-Технологія» (м. Дніпро) отримано довідку про впровадження результатів роботи у технологічному процесі використання відходів технічних/рослинних культур та отриманні інгібітору (м. Дніпро).

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, висновки і положення, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. У всіх наукових роботах, опублікованих у співавторстві, здобувач приймав участь у постановці задачі, виборі і обґрунтуванні наукових підходів до дослідження, проведенні експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків, аналізі, обговоренні, узагальненні отриманих результатів, оформленні матеріалів і написанні текстів статей. У публікаціях, що написано у співавторстві влад автора є основним. Основна частина результатів представлено здобувачем особисто на наукових конференціях. Результати досліджень на різних етапах виконання роботи обговорювались із проф., д.т.н. О.Е. Чигиринець, якій автор

висловлює щирю вдячність за консультативну допомогу та цінні поради при обговоренні дисертаційного матеріалу. 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 роботи. Основні наукові результати та положення дисертації представлені, доповідалися та обговорені на вітчизняних та закордонних конференціях та симпозіумах: Основні наукові результати та положення дисертації представлені, доповідалися та обговорені на вітчизняних та закордонних конференціях та симпозіумах: Міжн. конф. “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів” (Львів 2018, 2020, 2022), Міжн. наук. інтернет-конф., “Наукова спільнота” (Польща, 2022 р), 3 і 4 ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry” (Київ 2018, 2019), International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE 2021, 2019), Науково-техн. конф. 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 nanomaterial” (2019), XXII матеріали міжн. 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, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”, (Дніпро, 2017).

Публікації: За результатами досліджень опубліковано 50 наукових праць, у тому числі 4 розділів у колективних монографіях, 28 статей у наукових фахових виданнях з них 22 статті у виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus та Web of Science Core Collection, серед яких, відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports 10 статей відносяться до першого та другого квартиля (Q1 і Q2) та 12 статей до третього квартиля (Q3), 6 статей у наукових періодичних 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 таблиці.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА “ЗЕЛЕНИХ” ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ

1.1 Інгібітори корозії: сучасний стан виробництва та застосування у Світі, тенденції розвитку

Питання корозії та протикорозійного захисту металів є актуальним для всіх економічно розвинених країн. Одним із найбільш ефективних і економічних методів боротьби з корозією в кислих, нейтральних та лужних середовищах є інгібіторний захист і кількість речовин, що застосовуються як інгібітори, безупинно збільшується [1–4]. На сьогодні в Україні та за її межами досягнуті значні успіхи в галузі теорії дії та практики використання інгібіторів корозії різного призначення. Значну роль в становленні розвитку теорії корозії та методів інгібіторного захисту мають наукові роботи Л.І. Антропова [5], Ю.І. Кузнєцова [6], І.Л. Розенфельда [7], І.С. Погребової [8], О.Е. Чигиринець [9], О.І. Сизої [10], І.М. Зіня [11] та інших авторів. В ряді наукових центрів країни розроблено і впроваджено в виробництво низку високоефективних інгібіторів корозії металів різного призначення [12].

Широковживаним є використання інгібіторів корозії для підвищення корозійної стійкості металевих поверхонь при їх експлуатації у корозійно-агресивних нейтральних водному та атмосферному середовищах. Інгібітори вводяться до покриттів, що експлуатуються у цих середовищах [3]. Зазвичай, інгібітори вводять у корозійне середовище у певній концентрації, але для запобігання атмосферній корозії можна попередньо сформувати на поверхні металів захисну плівку з розчину або газової фази, що містить інгібітор. При цьому сегментаційний аналіз за типами органічних сполук вказує на три основних класи сполук, що використовуються для створення комбінаційних сумішей: аміни, фосфонати та сполуки класу азолів [4], що складають близько 79,9% всього ринку органічних інгібіторів корозії. Однак нормативні регулювання, пов'язані з використанням токсичних розчинників, а також

збільшення вартості сировини, все більше є стимулюючим фактором до розробки нових засобів підвищення хімічного опору матеріалів. Сьогодні на часі — використання «зелених технологій» і залучення вторинних природних ресурсів до створення нових продуктів. Тому спостерігається тенденція повної або часткової заміни хімічно синтезованих органічних сполук на «зелені» органічні сполуки. Після засобів протикорозійного захисту від корозії нафтогазового промислового обладнання, інгібітори для корозійно-агресивних атмосферних та водних нейтральних середовищ займають важливе місце і набудуть найбільшого попиту, оскільки активно використовуються у різних галузях промисловості. Серед інгібіторів для корозійно-агресивних повітряних середовищ легкі інгібітори корозії (ЛІК) набудуть найбільшого зростання [1-4] з точки зору обсягу виробництва, вартості та попиту протягом прогнозованого періоду 2021–2026 рр., оскільки на сьогодні є найбільш швидкозростаючим сегментом ринку інгібіторів корозії, що обумовлено перспективністю їхнього використання як індивідуально, так і у складі покриттів для підвищення корозійної стійкості металевих поверхонь при їх експлуатації у корозійно-агресивних водних та повітряних/атмосферних середовищах у різних галузях промисловості [13]. У 2019 році обсяг продажу ЛІК, на світовому ринку становив 692,3 мільйона доларів США, а, як очікується, він досягне 859,4 мільйона доларів США до кінця 2026 року із ВВП 3,1% протягом 2021–2026 років. Що стосується інгібіторів для водних нейтральних середовищ, то вони використовуються для захисту від корозійного руйнування у галузях обробки металу, хімічної обробки та підготовки води при технологічних операціях і складають 1/3 від загального обсягу використання. Тому розробка інгібіторів для корозійно-агресивних водних та атмосферних середовищ є актуальною, що сприятиме заповненню зростаючого попиту на засоби протикорозійного захисту для потреб значного сегмента промисловості.

За кордоном [1–4, 14–20] та у нашій країні дослідження з розробки нових інгібіторів корозії та встановлення ефективності вже відомих ІК здійснюють фахівці визнаних наукових колективів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського, Національного університету «Чернігівський колегіум», Національної металургійної академії України та інші. Слід відмітити значний вклад у розвиток наукових основ створення синергетичних адсорбційних інгібіторів корозії поліфункціонального призначення д.т.н., професора Погребової І.С. [8, 21]. В Національному університеті «Чернігівський колегіум» колективом визнаних фахівців, а саме д.т.н., проф. Курмаковою І.М. [22] та д.т.н., проф. Сизою О.І. [10] розроблено широкий перелік інгібіторів корозії на основі похідних четвертинних солей триазолоазепінію, які проявляють властивості багатофункціональних інгібіторів, що гальмують мікробну корозію сталі в нейтральних середовищах, корозію в сірководневих та кислих хлоридних середовищах. Питанням розроблення інгібіторів корозії та нових композиційних покриттів займаються фахівці Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, а саме д.т.н. Зінь І.М., д.т.н. Хома М.С. [11, 23], д.т.н. Корній С.А. [23], к.т.н. Слободян З.В. та інші.

З вище наведених аналітичних та статистичних даних зрозуміло, що світовий ринок інгібіторів корозії стрімко розвивається. Підтвердженням цього є і зростання публікацій, направлених на розробку нових, сучасних, високоефективних, а, головне, «зелених» інгібіторів корозії [25–33]. На сьогодні спостерігається два напрями розвитку інноваційних технологій у створенні нових засобів протикорозійного захисту, а саме інгібіторів корозії. По-перше, це сумісне використання колоїдних наносистем із синтетичними інгібіторами корозії та введення наноматеріалів (наночастинок металів) у покриття, створення «смарт» інгібіторів корозії/покриттів із здатністю формування «самовпорядкованих/self-assembled» плівок. Другим вектором

наукових досліджень є напрямком валоризації — використання вторинних побутових або промислових відходів при отриманні засобів протикорозійного захисту, а саме використання «зелених» органічних сполук та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини. Про це свідчить зростання кількості досліджень у світі та оприлюднення оглядових статей, починаючи з 2015 і по 2022 [25-33], що присвячені даній тематиці.

Вітчизняними науковими школами вже досягнуто значних успіхів у розробці “зелених” інгібіторів корозії та матеріалів з їхнім вмістом:

- на основі екстрактів з дубової стружки та кори створено інгібіторні композиції із синергістами, розроблено інгібіторну композицію на основі технічного гліцерину (ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України) [34];

- на основі модифікованої гірчичної олії та нових похідних четвертинних солей створено інгібітори корозії з біоцидною дією (Національному університеті «Чернігівський колегіум») [35];

- д.т.н., проф. Чигиринець О.Е. розроблені наукові основи створення антикорозійних наповнювачів з рослинних відходів для ґрунтових лакофарбових покриттів. Спільними зусиллями фахівців (к.т.н. Гальченко Г.Ю.) розроблено засоби тимчасового протикорозійного захисту металопродукату на основі соапстоків, розроблено інгібувальні композиції для захисту сталей та сплавів на основі екстрактів рослинної сировини та сполук класу кетонів, амінів, азолів та розроблено широкий перелік “зелених” засобів протикорозійного захисту.

Тому з огляду на тенденцію повної або часткової заміни хімічно синтезованих органічних сполук на “зелені” органічні сполуки/природні органічні сполуки, очікуваним є подальший розвиток та залучення саме новітніх, інноваційних хімічних технологій отримання екологічно чистих, «зелених» протикорозійних матеріалів з використанням вторинної рослинної сировини/відходів продуктів перероблення харчової промисловості, що повинно позитивно вплинути на промисловість та економіку, а також

зменшити навантаження на екосистему. Тому розробка інгібіторів корозії із використанням природних органічних сполук, по-перше, вирішує питання розробки та впровадження сучасних та екологічно безпечних технологій у сфері підвищення хімічного опору матеріалів від корозії, а по-друге, вирішує питання валоризації відходів агропромислового комплексу, що є економічно привабливим для підприємств та держави. Відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, актуальним є впровадження системного підходу до поводження з відходами на державному та регіональному рівні, зменшення обсягів утворення відходів та збільшення обсягу їх переробки та повторного використання в процесі створення нових продуктів. Тому валоризація вітчизняних відходів для отримання нових «зелених» інгібіторів корозії є актуальним, енерго- та ресурсозберігаючим спрямуванням для досліджень. Огляд праць з вивчення протикорозійних властивостей рослинних екстрактів за період з 2015–2022 роки вказує на постійно зростаючу тенденцію до створення саме «зелених» інгібіторів корозії для абсолютно всіх корозійних середовищ (рис 1.1). Дуже часто під «зеленими» інгібіторами мається на увазі використання широкого спектра сполук, що відзначаються зниженим/«zero» навантаженням на довкілля: іонні рідини, поверхнево-активні сполуки, біомолекули, макромолекули [24], рослинні екстракти, амінокислоти [25] (Рис. 1.2).

В літературних даних чітко підсумовані основні наукові досягнення на основі яких сформовано критерії відбору сировини та перелік рекомендованих етапів та досліджень, що є необхідними для оцінки протикорозійної ефективності рослинних екстрактів та створення «зелених» інгібіторів корозії на їх основі. Сформульовані проблеми та переваги використання рослинних екстрактів як інгібіторів у сучасних системах інгібування корозії та виокремлено перелік досліджень, що є доцільними для введення до протоколу загальноприйнятої схеми оцінки протикорозійної ефективності рослинних екстрактів (рис. 1.3). Спільним висновком багаторічних світових та

вітчизняних досліджень є встановлений факт перспективності антикорозійної ефективності значної кількості різних типів рослинної сировини певних регіонів світу [26–27], що обумовлює необхідність подальшого їх промислового застосування. Заведено класифікувати, що в якості сировини може використовуватись: сезонна рослинна сировина (листя [28–30], квіти, стебла, корені, рослинна сировина фармацевтичного призначення і т.д.), продукти перероблювання рослинної сировини та агропромислового комплексу [31–32] (жмихи/жом, шкірка, насіння овочів та фруктів, компости та інші) та харчові відходи (кави, чаю) [15–20]. Звісно, що з урахуванням тенденції до сталого розвитку та ресурсощадження більш перспективним є використання продуктів перероблення рослинної сировини, агропромислового комплексу та харчових відходів. Також зроблені висновки та чітко встановлений вектор подальших досліджень у розробці новітніх ефективних інгібіторів корозії [26].

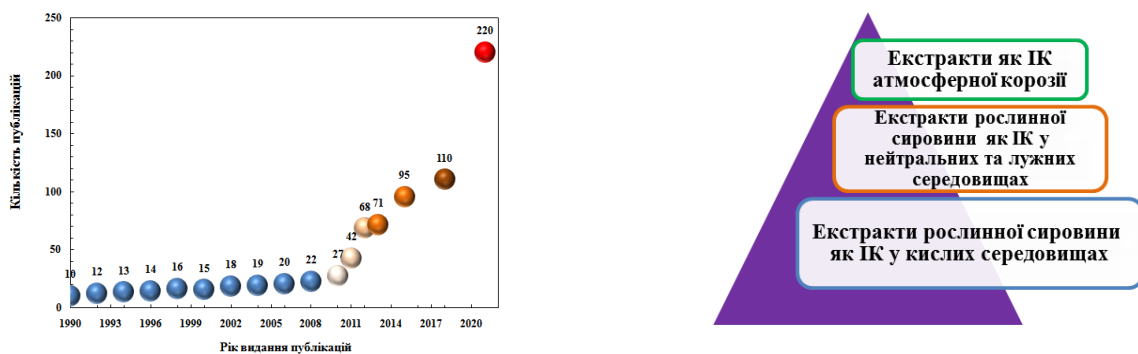


Рисунок 1.1 – Співвідношення кількості наукових публікацій, щодо оцінки інгібувальної дії рослинних екстрактів /продуктів переробки рослинної сировини, агропромислового комплексу /харчових відходів у різних корозійних середовищах.

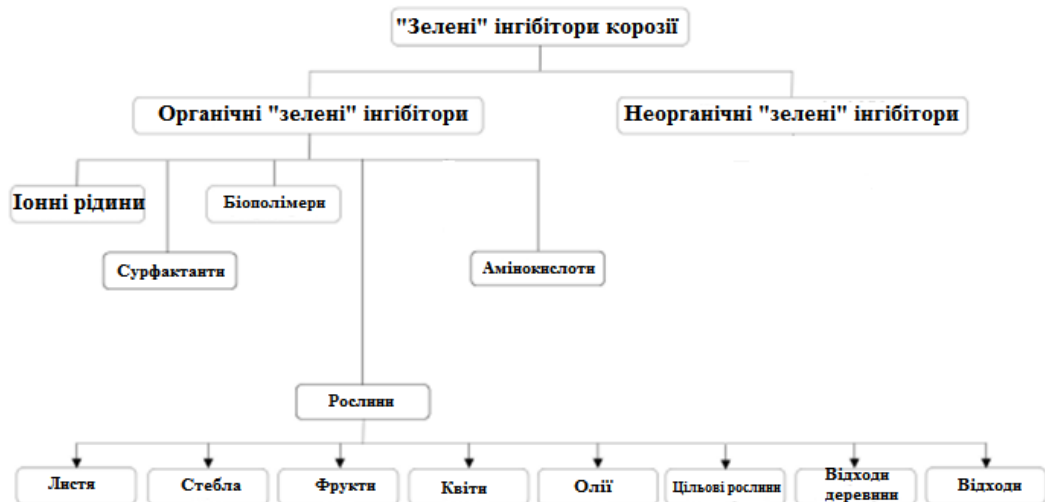


Рисунок 1.2 – Класифікація «зелених» інгібіторів корозії [24].

Традиційно, значна кількість світових публікацій присвячена оцінці інгібіторної ефективності у кислих середовищах (Рис. 1.1) [34-35, 15–20]. Практичне використання рослинних екстрактів у кислих середовищах є економічно не виправданим, оскільки потребує великих концентрацій для досягнення прийняттого рівня інгібіторного захисту у доволі агресивних середовищах у стратегічно важливих секторах промисловості. Більшість публікацій має наукове спрямування і не є орієнтованими на науково-практичне, промислове використання. При цьому використання інгібіторів при формуванні кислотостійких покриттів має значну перспективність [36]. Тим часом науково доведеним і промислово підтвердженим є ефективність використання зелених інгібіторів корозії у корозійно-агресивних водних та атмосферних середовищах [37–40]. Однак кількість наукових досліджень та публікацій в цьому напрямку порівняно значно менше. Таким чином, актуальним науково-практичним завданням є оцінка інгібувальної дії рослинних екстрактів та розробка ефективних інгібіторів корозії на їх основі саме для зазначених корозійних середовищ. Зі змісту сучасних літературних оглядів, проведених світовими фахівцями з розробки зелених інгібіторів, з урахуванням багаторічного досвіду та напрацьованого експериментального

матеріалу, підкреслено, що майбутні дослідження необхідно спрямувати на розробку ІК, що базуватиметься на науковій концепції детального аналізу компонентного складу рослинних екстрактів [41-45].

Необхідним є проведення прогностичної оцінки ефективності їх дії на основі теоретичних квантово-хімічних [46–50] та аналітичних методів, обґрунтування параметрів технології їх отримання/екстракції/синтезу та формулювання рекомендацій щодо їх використання (часу формування плівки, концентрації) для розв'язання проблеми нестабільності інгібувальної дії, а також подальший пошук для підвищення їх дії [51]. Однак, за роки проведених досліджень систематичних, науково обґрунтованих та узагальнених даних, щодо підбору екстрагента або суміші екстрагентів, умов / параметрів екстракції, впливу типу екстрагента на інгібуючу дію для створення інгібіторів корозії металів для конкретного корозійного середовища відсутні. Важливість типу обраного розчинника для подальшої ефективності рослинного екстракту вперше представлена у науковій роботі у 1992 році [52] та надалі з певною періодичністю з'являються статі по цьому напрямку [53–55]. Широковживаними є такі екстрагенти як водні розчини етанолу, метанолу, ацетону, диметилформаміду та інші, однак зазвичай досліджень щодо впливу типу екстрагента на компонентний склад і протикорозійну ефективність проводиться відносно кількості публікацій в одиничних випадках (таблиця 1.1) [56–75]. В найсучасніших літературних оглядах за 2021 рік є змоги узагальнити вплив типу екстрагента на клас вилучених сполук, узагальнено результати з визначення впливу розчинника на склад рослинних екстрактів при їх використанні як інгібіторів корозії та сформулювало висновки, щодо взаємозв'язку між типом обраного екстрагента та класів сполук, що при цьому екстрагуються. Як правило, ацетон є найкращим розчинником для вилучення проантоціанідинів і дубильних речовин; етанол ефективно екстрагує флавоноїди та їх глюкозиди та таніни; тоді як фенольні кислоти та катехін краще екстрагуються метанолом.

Таблиця - 1.1 Наукові дослідження щодо вивчення типу екстрагенту умов/параметрів екстракції на протикорозійну дію

Тип рослинної сировини / продукт переробки	Корозійне середовище / метал	Екстрагент / суміш розчинників / спосіб екстракції	Механізм захисної дії / основні діючі компоненти	Посилання
1	2	3	4	5
Листя фінікової пальми (<i>Phoenix</i>)	15 % HCl	Ацетон, етанол, вода, бутанол, метанол, ізопропанол та етилацетат	Ацетонові, етанольні та етилацетатні екстракти сприяють корозії низьковуглецевої сталі, тоді як ізопропанольний та бутанольний екстракти демонструють антикорозійні властивості. Екстракт, отриманий з бутанолу демонструє найкращі антикорозійні властивості (Ступінь захисту 82%).	[55]
<i>Prunus dulcispeels</i>	1 M HCl	Водний та метанольний екстракт	Метанольний і водний екстракти забезпечують ступінь захисту на рівні 93 % і 85 %, відповідно.	[56]
Жмих яблука	0.1M NaCl / А36 сталь	Екстракція водою при 60 °C, 80 °C та 100 °C, вода-етанол (1:1) при 60 °C, та вода-етанол (1:1) при 80 °C	Визначено вміст фенольних сполук та флаваноїдів. Процес адсорбції органічних молекул екстракту шкірки яблука описується ізотермою Ленгмюра та обумовлено фізичною абсорбцією.	[57]
	3.5% NaCl / сталь C1010	Хімічний / біологічний процес деградації: хімічна деградація в лужному розчині, що містить сечовину, приблизно - 13 °C, потім біологічна деградація бактеріями при кімнатній температурі	Екстракт сприяє кращому вилученню інгібуючих сполук. Механізм дії обумовлений блокуванням анодних активних ділянок на поверхні сталі та сприяє перетворенню Fe ₃ O ₄ у Fe ₂ O ₃ . Основною сполукою, що інгібує корозію є C ₂₆ H ₅₀ NO ₇ P.	[58]
Листя оливи (<i>Olea europaea</i>)	0,5 M NaCl / Мідь	Водні екстракти та кислотні гідролізати листя оливи	Водні екстракти та кислотні гідролізати листя оливи, містять широкий спектр фенольних сполук. Показана висока ефективність кислотного гідролізату.	[59]
Листя <i>Pterocarpussan talinoides</i>	1 моль/дм ³ HCl / сталь	Сирий екстракт, екстрагований водою, етанолом та метанолом	Ефективність інгібування збільшується у напрямку: етанольний екстракт > метанольний екстракт > водний екстракт.	[60]
Висна́га (<i>Ámmi visnága</i>)	1 M HCl / сталь	Фракції одержані екстракцією <i>n</i> -бутанолом та етилацетатом	Визначена антиоксидантна активність різних фракцій екстрактів. Ступінь захисту на рівні 93% та 88% при концентрації 0,15 г/л.	[61]
Шкірка апельсина	0,1 M HCl / вуглецева сталь	Етанол / вода	Ступінь захисту 95,0% при концентрації 10,0 %	[62]
Тиноспора / борапет	0,1 M HCl / вуглецева сталь	Вода; ацетон	Ступінь захисту 87,9% для водного екстракту при концентрації 800 ppm та 83,9% 1000 ppm для екстракту отриманого системою ацетон-вода .	[63]

Подовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5
Шкірка банану (<i>Musa</i>)	1,0 М НСІ / сталь	Водно-ацетоновий	Ступінь захисту 90,0 %. Ефективна концентрація 300 мг/л	64
Лічі насіння і шкірка (<i>Prunus salicina</i>)	0,5 М НСІ / маловуглецева сталь	Етанол, вода	Ступінь захисту змінюється в залежності від розчинника 90 – 98% при 600 мг/л	65
<i>Lycium Shawii</i>	0,5 М НСІ / маловуглецева сталь	Хлороформ і спирт	Різні типи рослинної сировини досліджені як інгібітори корозії (<i>Teucrium oliverianum</i> , <i>Ochradenus baccatus</i> , <i>Anvilleagar cinii</i> , <i>Cassiaitalica</i> , <i>Artemisiasieberi</i>). Ступінь захисту 62,7 % – 91,0 % при концентрації 0,01 г на 100 мл екстракту в залежності від типу обраного розчинника.	66
Хурма східна лист (<i>Diospyroskaki L.</i>)	1,0 М НСІ / Q235 сталь	Вода, етанол	Ступінь захисту 94,3% при 1000 мг/л	67
<i>Reuterslutea Maire</i>	1,0 М НСІ /вуглецева сталь	Дихлорид метилену, бутанол	Ступінь захисту 85,0 %. Ефективний бутаноловий екстракт.	68
Лист (<i>Phoenix Dactylifera</i>)	0,5 М НСІ / алюміній і алюмінієво- кремнієвий сплав	Нафтовий ефір, метанол	Ступінь захисту 89,1 % для Al та 91,8 % для сплаву Al-Si при 1000 ppm.	69
Листя горіху грецького (<i>Juglansregia L.</i>)	1,0 М НСІ / сталь, алюміній	Вода, етилацетат	Концентрація 0,14 мг/мл. Ступінь захисту для етилацетатного і водного екстрактів складає 50,2 % та 64,5 % для нержавіючої сталі та 77,1 % та 88,8 % для Al, відповідно.	70
Гуаява яблучна (<i>Psidium Guajava</i>) листя	0,5 Н, 1 Н, 1,5 Н, 2 Н НСІ / вуглецева сталь	Вода, етанол, вода-етанол	Водний екстракт 87,8 % в 0,5 Н НСІ; 8 мл = 97,1 % в 1,0 Н НСІ; 10 мл = 81,6 % в 1,5 Н НСІ; 8 мл = 56,2 %. Етанольний екстракт: 10 мл = 94,9 % в 0,5 Н НСІ; 10 мл = 93,8 % в 1,0 Н; вода / етанол = 80,9 % в 1,5 Н НСІ.	71
Айва (<i>Cydonia oblonga</i>)	1,0 М НСІ / вуглецева сталь	Вода, холодний ацетон	Ступінь захисту сталі 88,0 % при 0,5 г/л	72
<i>Diospyros KakiL.</i> <i>Husk</i>	1,0 М НСІ / Q235A	Вода, етанол	Ступінь захисту сталі 65% при концентрації 1000 мг/л. Більш ефективний етанольний екстракт.	73
Женьшень (<i>Panax</i>)	Мідь / 1 М НСІ	Вода, метанол, етанол, етилацетат та ацетон	Представлено компонентний склад поліфенолів та порівняльна характеристика антиоксидантної та антикорозійної здатності женьшеню, отриманих різними розчинниками. Більш ефективний етанольний екстракт.	74
<i>Dioscorea Septemloba</i>	Вуглецева сталі /1 М НСІ	Вода, етанол	Досліджена ефективність адсорбції та інгібування корозії водної та органічної фази екстрактів. Обидва екстракти демонстрували подібну поведінку інгібування корозії інгібітори змішаного типу, ефективність яких залежить від концентрації та температури.	75

Останні літературні огляди [26] наголошують, що використання водних екстрактів є кращим у порівнянні з екстрактами отриманими органічними розчинниками, оскільки водні екстракти містять відносно полярні органічні речовини, які забезпечують міцне зв'язування з металевими поверхнями, ніж у неполярних речовин екстрактів. Хоча через їх біологічне походження рослинні екстракти незалежно від водної та органічної природи розглядаються як екологічно чисті, однак, як правило, вони демонструють низьку ефективність захисту при відносно високій концентрації. Отже, не існує жодного розчинника, здатного одночасно екстрагувати з рослинної сировини всі класи сполук. Тому в останні роки особлива увага при корозійних дослідженнях приділяється обґрунтованому підбору екстрагента/системи екстрагентів для розробки «зелених» інгібіторів корозії та визначенню доцільності додаткового впливу методів інтенсифікації УЗ та ІЧ-обробка, вплив мікрохвильового опромінення, плазмохімічна обробка сировини в процесі або до екстракції [6, 15–20, 25]. У сучасній літературі останніх років 2018-2022 все більше почали зустрічатись дослідження, де авторами доведено, що процес інгібування рослинними екстрактами у корозійних середовищах є більш складним, поетапним з хімічною трансформацією компонентного складу екстракту в розчині / або на поверхні металу, що є насправді сучасним та новітнім “поглядом” на механізм інгібувальної дії [76–77] саме рослинних екстрактів. Тому питання вивчення механізму інгібувальної дії при використанні рослинних екстрактів, як інгібіторів корозії є особливо актуальним.

На основі вище зазначеного можна сформулювати, що вектори наукових досліджень у створенні “зелених” інгібіторів корозії, акцентовані на декількох аспектах:

- по-перше, на отриманні рослинних екстрактів різними розчинниками/сумішами розчинників або проведенням фракціонування екстракту, попереднє окиснення/гідроліз рослинних екстрактів тощо. Використання суміші екстрактів різної рослинної сировини [78, 79];

- на більш детальному вивченні компонентного складу рослинних екстрактів з прогнозуванням інгібувальної дії для різних корозивних середовищ на основі вивчення антиоксидантних властивостей, сумарного вмісту фенольних сполук флавоноїдів, танінів тощо [80-81].

- на оцінці багатофункціональної/поліфункціональної дії екстрактів для подальшого створення засобів протикорозійного захисту [82] (лакофарбових, полімерних покриттів).

- у разі розробки комбінаційних інгібіторів із додатковим введенням органічних/неорганічних компонентів відповідно до регламенту Європейського союзу (*Regulation (EC) No 1907/2006*) та Паризької комісії (PARCOM) інгібітори корозії повинні бути біодеградабельними та мати «нульовий/zero» або дуже низький рівень токсичності, не проявляти біоаккумулятивних властивостей. Якщо більш детально зосередитись на цих напрямках, можна узагальнити, що доцільним є попередній підбір розчинника або суміші розчинників, способу/методу екстракції для вилучення максимально більш широкого спектра органічних сполук та наступний детальний аналіз компонентного складу. За сукупністю наукових результатів видно [55-75], що зазвичай вивчаються водні, етанольні, метанольні, ацетонові, бутанолові та етилацетатні екстракти сировини [83], а також водно-кислотні гідролізати незалежно подальшого корозивного середовища у якому буде функціонувати інгібітор. Вище зазначені розчинники екстрагують з різних типів рослинної сировини поліфенольні сполуки, фенольні кислоти, флавоноїди (антоціани, ізофлавоноли, флавоноли), таніни, стибени.

Таким чином підсумовуючи можна наголосити, що найбільш перспективним є розробка інгібіторів для двох найпоширеніших корозійних середовищ: корозійно-агресивних водних та атмосферних. Досвід вчених вказує, що подальша інгібуюча ефективність екстракту суттєво залежить від типу корозійного середовища в якому буде функціонувати інгібітор і тому необхідним є розуміння, щодо екстракції певних класів сполук, що потенційно є протикорозійно ефективними у даному середовищі та здатні до формування

бар'єрних плівок, або сформувати нерозчинні комплексні сполуки із катіонами заліза. Обробка масиву даних свідчить, що, наприклад у нейтральних водних та водно-сольових розчинах, розчині хлориду натрію (3 % NaCl) високу ефективність відносно корозії сталі демонструють екстракти, що містять підвищений вміст поліфенольних сполук [84–85] та здатні до фізичної або хімічної адсорбції на поверхні металу бар'єрної плівки та до утворення комплексних сполук з катіонів Fe^{2+} та формування захисної плівки [86], так і ті екстракти, що містять терпенові сполуки, олії та формують адсорбційну плівку, що блокує доступ кисню до поверхні металу [87]. Для екстракції перших необхідним є використання в якості екстрагента в більшості помірно-полярних розчинників, таких як 60–70% етанольно-водні розчини. Для екстракції терпенових сполук, олії більш ефективним є використання метанолу, ізопропанолу та інших. Тому ключовим питанням при розробці інгібіторів корозії є цілеспрямований вибір розчинника для забезпечення інгібуючого ефекту із прогнозованим механізмом дії, що безпосередньо залежить від компонентного складу екстракту. Спільним для процесів корозії як у нейтральних водних, водно-сольових розчинах та у атмосферних середовищах є протікання процесу с кисневою деполаризацією, а інгібування можна досягти формуванням на поверхні захисної плівки та реалізації блокуючого механізму дії. Для захисту металів у атмосферних середовищах перспективним є формування леткими сполуками із газової фази захисних нанорозмірних плівок оскільки більш ефективно використовується інгібітор він завжди знаходиться у системі. Основна перевага такого способу полягає в тому, що плівка інгібітору має вкрай малу товщину, зберігає вихідні розміри виробу, і практично не впливає на подальші технологічні процеси. У зв'язку з цим тонкі плівки зручні насамперед для тимчасового захисту металевих виробів.

Попри тенденцію та прогнозування суттєвого розвитку сегмента летких інгібіторів корозії, слід зазначити майже повну відсутність наукових досліджень, що до їх розробки у теперішній час. За останні 5–10 років як ЛІК використовують синтетичні органічні сполуки класів амінів (поліаміни), азолів

та суміші компонентів з різною леткістю (табл. 1.2) [88]. Азоли використовують як інгібітори кольорових металів. Більшого прогресу за останні роки набули дослідження, щодо розробки матеріалів [89] (полімерні плівки, покриття, чохла) із вмістом ЛПК для військового застосування, що обумовлено постійним нарощуванням країн лідерів та країн Азійсько-тихоокеанський регіону військового потенціалу у контексті китайсько-американської торгової війни.

Таблиця 1.2 – Наукові дослідження щодо розробки летких інгібіторів атмосферної корозії

Тип рослинної сировини /продукт переробки	Метал	Дослідження	Посилання
Інгібітор сольового типу (Поетапне нанесення циклогексиламіну, октанової кислоти)	Алюміній	Досліджено вплив послідовного формування ЛПАК на поверхні металу.	[91]
2-фенілімідазолін	Мідь	Швидкість атмосферної корозії міді досліджували датчиком поляризаційного опору за різних факторів зовнішнього середовища (відносної вологості, температури).	[92]
2-меркаптобензотіазол	Мідь	Досліджено 2-меркаптобензотіазол як ЛПАК при наднизькому тиску та кімнатній температурі на металевій та попередньо окисненій поверхні Cu (111).	[93]
Молібдат натрію та бензоат натрію	Сталь	Композиційний ЛПК (молібдату натрію та бензоату натрію). Z = 90,14 %	[94]
Поліаміни(біс-піперидинійметилсечовина)	Сталь	Бісциклогексиламіноетил сечовина і моноциклогексил аміноетил сечовина синтезували за реакцією Манніха та досліджено як ЛПАК.	[95-96]
Листя та насіння лайму	Сталь	Ступінь захисту за електрохімічним методом досліджень 57,14 %	[97]
Екстракт тиміну	Сталь	Ступінь захисту 98 %.	[98]
Олії деревної кори як ЛПК у середовищах NaCl та SO ₂	Сталь / Мідь	Ступінь захисту 90 %.	[99]
Часник	Сталь / Мідь	Ступінь захисту 99 %.	[100]

Основним Світовим виробником та лідером широкої лінійки засобів протикорозійного захисту є компанія Cortec, що останнім часом орієнтує

дослідження у розробку біолінійки протикорозійних засобів. Одним із новітніх технологічних рішень практичного використання летких інгібіторів корозії є їх застосування у складі або просочуванням полімерних пін або введення у лакофарбове покриття. Щодо використання рослинних екстрактів як парофазних інгібіторів корозії, то перелік робіт і не досягає десяти наукових праць. Як ЛПК досліджено екстракти тим'яну [97], листя та насіння лайма [98] та леткі сполуки часнику [100]. Високо леткі олії кори дерев *Casiasiamenraii*, *Cassiaauriculata*, *Crataevareligiosa* та *Strychnosnuxvomica*, досліджені як ЛПК сталі та міді у середовищі хлориду натрію та діоксиду сірки [99]. Тому, особливо актуальним є створення летких інгібіторів корозії, а тим паче на основі «зелених» органічних сполук (табл. 1.2).

1.2 Перспективність комплексної дії інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук рослинної сировини та/або продуктів їх переробки

Однією із ключових тенденцій у розвитку хімічного опору матеріалів та захисту металів від корозії в Україні та Світі в цілому є концепція екологізації та впровадження «зелених» технологій. При цьому поняття «зелених» технологій включає, як використання альтернативних джерел сировини для отримання органічних сполук для їх подальшого використання у створенні способів/методів захисту металів від корозії (інгібітори корозії, перетворювачі іржі, лакофарбові покриття ті ін.), так і сумісне застосування з різними фізико-хімічними «зеленими» або традиційними/нетрадиційними методами інтенсифікації процесів екстракції або хімічного синтезу (УЗ та ІЧ-обробка) [101-104]. Одночасно у сучасній літературі все більше досліджень присвячених надзвичайно перспективному напрямленню, а саме розробці багатофункціональних, мультифункціональних/поліфункціональних інгібіторів корозії [105-109]. При цьому під цим визначенням дослідники розуміють ефективність дії інгібіторів для різних металів в одній корозивній системі [110], для одного металу у різних корозивних середовищах, при різному діапазоні

температур [111-114], одночасна інгібуюча та антискалантна дія. При узагальненні досліджень, з оцінки інгібувальної дії різних відходів / продуктів перероблювання рослинної сировини (таблиця 1.3), можна спостерігати, що різними вченими досліджувалась протикорозійна ефективність однієї і тієї ж сировини, а саме екстрактів отриманих або одним і тим же екстрагентом / або різними розчинниками для різних металів / сплавів у різних агресивних середовищах (оливкове листя/корені [115-120], стебла; корені солодки [121-123], імбир [124-128]; жом/листя/кора гранату; рисова солома; лавсонії екстракт; помело, сандалове дерево). Тобто, при аналізі літератури очевидним є факт комплексності інгібіторної дії екстрактів рослинної сировини в різних корозійних середовищах. Зазвичай вчені є фахівцями із дослідження корозійних процесів у певному корозійному середовищі: кислому, нейтральному, лужному або атмосферної корозії та дослідження направлені на накопичення даних щодо оцінки протикорозійної дії широкого переліку різної сировини в одному середовищі. Якщо провести пошук та систематизувати дані з використання типу сировини як інгібіторів корозії, то встановлено їх протикорозійну дію як мінімум у двох корозійних середовищах.

Авторами Alibakhshi, Eiman та ін. [121-123] досліджена ефективність використання кореня солодки (*Glycyrrhiza glabra*) як інгібіторів корозії сталі у кислому та нейтральному середовищі. Сукупністю сучасних методів дослідження доведено, що при 600 ppm екстракту досягається максимальна ефективність інгібування 98,8 % у нейтральному середовищі, що пов'язано з нарощуванням захисного шару на поверхні сталі, що блокує доступ дифузії кисню та хлорид іонів. В обох випадках доведено, що процес формування відбувається поступово, для кислого середовища протягом 24 годин, для нейтрального середовища продовж 24–72 годин.

Таблиця 1.3 – Систематизація досліджень щодо оцінки протикорозійної дії рослинних екстрактів у різних корозійних середовищах

Тип рослинної сировини /продукт переробки	Корозійне середовище / метал	Екстрагент / суміш розчинників / спосіб екстракції	Механізм захисної дії / основні діючі компоненти	Посилання
1	2	3	4	5
Оливкове листя/корені, стебла і листя	0,5 М NaCl / мідь	Екстракт отриманий із сумішшю розчинник вода [115] / метанол, та екстракт, отриманий з використанням підкисленого водного розчину [116].	Ефективність гальмування збільшується з часом протягом 24 годин. Основний компонент олевропеїн/ та продукт гідролізу: гідрокситирозол і еленолова кислота	[115-116]
	NaOH (0,1 М) + NaCl (0,5 М) / сталь	Розчинники різної полярності: метанол, етилацетат, гексан.	Ефективність збільшується при підвищенні полярності екстрагента/ феноли і флавоноїди	[117]
	Хлоридно-карбонатний розчин, насичений CO ₂ / сталь	-	Основний компонент олевропеїн	[118]
	1 М HCl / сталь	Водний	Синергетичні явища оливкових біофенолів. Ступінь захисту 89,24, 88,84, та 89,83 % для листя/коренів, стебла і листя	[119]
	10% сульфамінова кислота (NH ₂ SO ₃ H)	Водний	Ефективна концентрація 400 ppm	[120]

Подовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5
Корені солодки <i>(Persian Liquorice)</i>	NaCl	Водний екстракт	При 600 ppm екстракту та 72 годинах формування плівки було отримано максимальну ефективність інгібування 98,8%, що пов'язано з нарощуванням захисного шару на поверхні сталі, що блокує доступ дифузії кисню та хлорид іонів	[121]
	1 M HCl	Водний	Максимальна ефективність гальмування корозії (88 %) отримано при 800 ppm екстракту після 24-годинного занурення	[122]
	Лужний розчин + 1% NaCl	Водний	Ефективність гальмування збільшується з часом від 12 до 96 годин формування плівки зі змінною характеристикою Z, %. Основні сполуки: глаброн та ізоліквіритигенін	[123]
Імбир	Насичений Ca(OH) ₂ + 0.01 моль/л NaCl	УЗ обробка при екстракції водним розчином гідроксиду натрію	Основні сполуки що ідентифіковано: 6-гінгерол; 8-гінгерол; 1-гідрокси-1,5-біс(4-гідрокси-3-метоксифеніл)пентан-3-он; 1-гідрокси-1,5-біс(4-гідрокси-3,5-диметоксифеніл)пентан-3-он; циклокуркумін; аргінін. Інгібуюча дія обумовлена органічною плівкою на сталевій поверхні.	[124-125]
	1 M HCl/ AISI 304	Екстракція водою. Приготований розчин витримували при температурі 277 °C протягом 4 днів	Ефективність інгібування в розчині HCl ~ 88 %, екстракт діє як інгібітор корозії змішаного типу, гальмуючи як катоду, так і анодну реакції. Процес адсорбції описується ізотермою адсорбції Ленгмюра в процесі формування плівки	[126]
	Умови біокорозії / сталь	Водний екстракт із наступною гідродистиляцією при 100 °C протягом 24 год	Методом ГХ-МС підтверджено адсорбція активного компонента (β -турмерон) на металевій поверхні, що сприяє запобіганню утворення біоплівки, яка призводить до зменшення швидкості корозії. Оптимальна концентрація 20 ppm для досягнення ефективності інгібування 80 %	[127]
	0.5 N H ₂ SO ₄ / сталь	Метанольний екстракт	Механізм інгібування базується на формування галогенідних містків між йодид-іоном та поверхнею металу та молекулами інгібітора	[128]

Подовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5
Сандалове дерево	H_2SO_4	Етаноловий екстракт, метанольний екстракт водний екстракт	Водний екстракт переважає по ефективності гальмування корозійного процесу, метанольний та етанольний екстракти. Водний екстракт є інгібітором анодного типу, тоді як етанолові та метанольні екстракти переважно інгібують катодні реакції корозії	[129]
	1,0 М та 5,0 М тетраоксосульфатна (VI) кислота	Водний екстракт	Екстракти листя мають максимальну ефективність інгібування ~88,70 і 96 %. Адсорбція фітохімічних сполук на поверхні сталі описана ізотермами Ленгмюра та Фрейндліха	[130]
	2.5 М Na_2CO_3	Водний екстракт	Ефективність інгібування має пряму пропорційну залежність від концентрації інгібітора, але зворотну залежність від температури.	[131]
Пектин, фенольні сполуки, виділений з томатної шкірки	Розчин натрію хлориду / оцтової кислоти/олово	Пектин	Ступінь захисту становить 75,9 % досягається при концентрації 20 г/л. Інгібітор катодного типу	[132]
	2% NaCl, 1% оцтова кислота 0,5% (мас. / об.) лимонна кислота / сталь	70, 90 % етанольний розчин	Кількісний вміст поліфенолів засвідчив, що разки містять більшу кількість загальних поліфенолів (2485,68–4064,46 мг/100 г, у 96 % етанолі), вміст похідних хлорогенової кислоти (86,13–454,34 мг/100 г, у 70 % етанолі). Корозійні випробування (24 години) показали, що пектин (4 г/л), виділений з шкірки томатів, діє як ефективний інгібітор корозії олова ($Z = 65,8 \%$)	[133]
Шкірка апельсину/ мандарину	Вуглецева сталь у кислому середовищі	Водний екстракт	Основні модельні сполуки: неогесперидин, нарінгін, аскорбінова кислота	[134]
	0,05 % NaCl	Водний екстракт	Процес формування плівки на поверхні магнію описується ізотермою адсорбції Ленгмюра з як хімічною, так і фізичною взаємодією. Ефективність захисту складає 85,7% при дуже низькій концентрації 0,030 г/л	[135]
Сік, насіння, вичавки фруктів та листя персика	HCl , H_2SO_4 та H_3PO_4		Сік, насіння, вичавки плодів і листя як інгібітори корозії у кислих середовищах. Екстракти у різних агресивних середовищах (кислоти та солі), показали високі інгібуючі властивості при використанні низьких концентрацій (0,5 г/л), ступінь захисту 87 %	[136]

Подовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5
Нікотинамід	0,1 М NaCl 0,1 М NaOH	-	Встановлено, що за 60 хвилин при концентрації 500 ppm спостерігається максимальна протикорозійна здатність	[137]
Часник	3,5% NaCl, 1М HCl 1М H ₂ SO ₄	Водний	Основа сполука екстракту часнику — аліцин. Механізм захисту обумовлено формуванням Fe ²⁺ — алліцинового комплексу що утворює захисну плівку, що призводить до гальмування анодної реакції розчинення металу	[138]
Лавсонія	Лужна, нейтральна, кисла	Водний	Ефективність гальмування для сталі та нікелю зростає в порядку: лужна < нейтральна < кислота. Для цинку в порядку: кислота < лужна < нейтральна. Механізм дії обумовлено формуванням нерозчинних комплексів	[139-140]
		Метанольний	Методом скануючої електронної мікроскопії підтверджено утворення захисної плівки на поверхні сталі, а ГХ-МС підтвердила наявність складних молекул	[141]
ПАВ на основі амінокислот	У нейтральних та лужних водних середовищах		Ефективність інгібування збільшується зі збільшенням концентрації поверхнево-активних речовин і зменшується зі збільшенням концентрації корозійного середовища (NaCl, NaOH) і температури	[142]
Цистеїн	0,6 М NaCl; 1,0 М HCl		Адсорбція амінокислоти на активних ділянках	[143]
Помело	3,5% NaCl; 0,1 М HCl	Етанольний розчин	Ефективність інгібування в 3,5% NaCl (49,90%) у 0,1 М HCl (40,21%). Механізм захисту обумовлено формування пасиваційного шару. Нарінгін (C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄), аураптен (C ₁₉ H ₂₂ O ₃) та нарінгенін-4 -О-глюкозид (C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀)	[144]
	1 М соляна кислота	Етанол	Механізм гальмування корозії обумовлений адсорбцією екстракту шкірки помело на металевій поверхні, що відповідає ізотермі адсорбції Лангмюра	[145]
	3,5% NaCl, насичений CO ₂ / N80 сталь	Водний	Електрохімічні вимірювання показали, що екстракт був інгібітором змішаного типу. Основна сполука — нарінгін	[146]
Танін акації	0,1 mol/L HCl, рН 6,5, та рН 9,0; 0,05 моль/л NaCl	Водний	Зв'язок між рН, ступенем полімеризації, дзета-потенціалом, поверхневими та електрохімічними властивостями спостерігався при характеристиці інгібування таніну. Ефективність інгібування у лужному середовищі 68 % порівняно, в кислотних (99 %) і нейтральних середовищах (96 %)	[147]

Подовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5
Цефотаксим	1,0 мол/л H_3PO_4 0,6 мол/л NaCl		Встановлений змішаний механізм адсорбції, але домінуючою є хімічна адсорбція. Різниця гальмування між обома корозивними розчинами були безпосередньо пов'язані з різними механізмами корозії та великою кількістю хлорид-іонів	148
Екстракт граната /листя гранату /кора	0,05 М HCl; NaCl / сталь	Метанольний	Ефективність інгібування (близько 40 %) у 0,05 М розчині HCl	149
	HCl 1M HCL / сталь	Метанольний	Адсорбція складових органічних сполук на поверхні металу (гранатин В, урсулова кислота)	150 - 151
	3,5% NaCl та 16 ppm Na_2S / сталь	Водний	Молекули екстракту адсорбуються фізично на поверхні металу і описуються ізотермою адсорбції Темкіна	152
	H_2SO_4 / бронза	Водний	Ефективність інгібування кольорових металів 91,86 % при 500 ppm. Адсорбція молекул інгібіторів на міді описується ізотермою Ленгмюра	153
	0,5 М H_2SO_4 /сталь	Водний	Екстракти показали ефективне інгібування від 60 % до 90 %	154
	1 М HCl/сталь	Метанольний Водний	Після зміни різних концентрацій екстракту оптимальна ефективність інгібування (88 %) корелювала з концентрацією 1 г/л	155
	Сталь Q235A; 1 М HCl при 60 °C	Водно- спиртовий	Ефективність інгібування змінювалась в залежності від концентрації екстракту від 10 до 1000 мг/л. Ступінь захисту 95,0 %	156
	2 М H_3PO_4	Водний	Інгібітор адсорбується на поверхні сталі згідно із ізотермою Ленгмюра	157
	1 М HCl	(вода /етанол) 90/10 та 10/90 %	Для екстрагента вода/етанол (90/10) ефективність гальмування пов'язана з утворенням гідрофобної органічної плівки. Синергізм між молекулами поліфенолів з макромолекулами пектину або жирними кислотами	158
Кора кокосова	H_2SO_4 / Al	Етанол, ацетон, вода, метанол	Етанольний та ацетоновий екстракти уповільнюють розчинення алюмінію, етанольний екстракт має більшу ефективність	159-160

1	2	3	4	5
Лушпиння мендалю	0,1 М НСІ / сталь	Вода та етанол	Метанольні та водні екстракти забезпечують 93 і 85 % ступеня захисту. Метанольний екстракт має більш широкий перелік компонентів ніж водний.	161
Фінік індійський	1 М НС/ сталь	Водний	Ступінь захисту 98 % при 800 ppm. Екстракт діє як комбінований анодно-катодний інгібітор зі збільшеним впливом на катодну реакцію.	[162]
	3,5 % NaCl	Водний	Досліджено вплив суміші екстракту–Zn на корозію сталі в 3,5 % NaCl. Спостерігається синергетична дія гальмування корозії (96 %). Теоретичні дослідження підтвердили адсорбційну здатність комплексів.	[163 - 164]
Кукурузний шовк	1 та 0,1 М НСІ / сталь	Водно-метанольний / водний	Ефективність метанольного екстракту була кращою за водний екстракт.	[165]
Рисова солома	3,5 NaCl / сталь	Водний	Ефективність інгібування корозії ~ 92 %, швидкість корозії, 0,013 мм/рік. На поверхні було підтверджено утворення комплексних сполук із катіонами заліза.	[166]
	1М НСІ/сталь	Етанол/вода, 60/40 (0,01 М H ₂ SO ₄) при 50-60 °С, 12 годин	Екстракт із рисового залишку є ефективним інгібітором вуглецевої сталі в кислих середовищах.	[167]
	Цикл багаторазового потоків під 3,5% NaCl / сталь	Етанол/вода 60:40 (v/v) та 0,01 М НСІ	Порівняльна оцінка інгібувальної дії екстрактів рисової соломи та лігніну. Використання екстракту та лігніну значно зменшує корозійну дію. Ефективність інгібіторів корозії залежала від хімічних складових, структури, функціональних груп.	[168]
	2 М НСІ / алюміній	Етанол-вода 60:40 з 0,01 М НСІ / перемішування 12 год 50-60 °С	При 300 мкМ ефективність інгібування ~ 96,8 % через 3 години при Т=25 °С.	[169]
Евкалипт	1 М НСІ / Сталь	Водний	Ефективність інгібування ~88 % була отримана з використанням 800 ppm екстракту після 5-годинної експозиції у корозивному розчині.	[170]

1	2	3	4	5
Евкалипт	0,5 М H ₂ SO ₄ та H ₃ PO ₄ / сталь	10% етанол	Гальмування швидкості корозії залежить від фізичної адсорбції протонуваних хімічних складових екстракту листя на поверхні сталі.	[171]
	1 М HCl / Al	Метанол	Максимальна ефективність інгібування досягається при концентрації 2,0 %. Найвища ефективність інгібітора 85% при 50 °С, 29 % при 30 °С.	[172]
	3,5% NaCl / сталь	Екстракція водою при 70 °С.	Зафіксована змінна ефективність дії протягом процесу формування плівки 24–48 годин.	[173]
	0.5 М HCl/ Сталь	Водний екстракт	Екстракт забезпечує корозію на рівні 93,09% при концентрації 600 мг/л.	[174]
Розмарин, касторова олія <i>Rosmarinus officinalis</i>	1 М HCl/ Сталь XC48	Суміш води та метанолу	Екстракт діє як інгібітор змішаного типу. Ефективність інгібування збільшується при збільшенні концентрації інгібітора і зменшується з підвищення температури від 303 до 333 К.	[175]
	Al – 2,5Mg/ 3% NaCl при 25 °С	Водний екстракт	Сполуки екстракту адсорбуються на поверхні сплаву відповідно до ізотерми Фрейндліха. Екстракт діє як інгібітор катодного типу.	[176]
	1 М H ₂ SO ₄ та HCl	Масло	Екстракти вивчено як інгібітор у 1 М H ₂ SO ₄ та HCl	[177]
Зелене лушпиння волоського горіху	1 М HCl/ Сталь	Водний	Ефективність захисту 95 % при концентрації 800 ppm. Сполуки на основі юглону формують захисну плівку на поверхні металу.	[178]
	Магнієві сплави / розчин NaCl	Водний	Із часом формування плівки спостерігається підвищення ефективності інгібування. Ступінь захисту підвищується до 92,5 % після 48 год.	[179]
	0,1 М Cl ₃ CCOOH / сталь	40 % водно-етанольний розчин	Суміш екстракту проявляє інгібуючу здатність 97,2%.	[180]
	H ₃ PO ₄ .		Ефективність інгібування 73,4 %.	[181]
	NaCl/ сталь	водний	Ступінь захисту 94 % при концентрації 1000 ppm. Екстракт діє як інгібітор змішаного типу. Зафіксовано змінну ефективності дії протягом процесу формування плівки 24-48 годин.	[182]
Котяча м'ята (<i>Néřeta</i>)	3.5 % NaCl/сталь	водний	Підтверджено створення інгібуючого шару із комплексних сполук із катіонами цинку.	[183]
	1 М HCl	водно-етанольний розчин при 75 °С	При концентрації 1000 ppm, ефективність ~ 92 %.	[184]

При дослідженні імбиру як інгібітора корозії у лужному середовищі [124-125] використано екстракт, отриманий підлужуванням водним розчином при УЗ обробці та встановлено, що основний внесок у протикорозійну дію вносять поліфенольні сполуки. Іншими авторами [126] проведено екстракція водою, а далі приготований розчин витримано при температурі 277 °С протягом 4 днів після чого його використано як інгібітор корозії сталі AISI 304 у 1 М НСІ. Також екстракт імбиру проявляє інгібуючі властивості (80 %) в динамічних циркуляційних водних середовищах і забезпечує як протикорозійні властивості, так і попереджає біокорозії [127]. Підтверджена ефективність інгібування метанольним екстрактом відносно сталі у кислих середовищах 0,5 N H₂SO₄ [128]. При використанні сандалового дерева різними колективами авторів показано ефективність використання у кислих розчинах [129-130] та у лужному середовищі (2,5 М Na₂CO₃) [131]. Пектин, фенольні сполуки, що виділений з томатної шкірки проявляють протикорозійну дію відносно олова у різних корозійних середовищах [132-133]. Колективами різних авторів ідентифіковано сполуки екстрактів апельсинової/мандаринової кірки та їх антиоксидантна дія та встановлено їх протикорозійну дію відносно сталі у кислому середовищі. Показано, що екстракт при широкому діапазоні концентрацій проявляє інгібуючу дію, в той час, як індивідуальні сполуки є ефективними лише при високих концентраціях [134]. Оцінено ефективність екстрактів апельсинової кірки для уповільнення корозії магнієвих сплавів, ефективність захисту складає 85,7% при дуже низькій концентрації 0,030 г/л. Також підтверджено, що гальмування екстракту порівняно із трьома вибраними чистими компонентами, в екстракту є вищою. Сік, насіння, вичавки плодів і листя персика як інгібітори корозії у кислих середовищах досліджено. Екстракти у різних агресивних середовищах (кислоти та солі), показали високі інгібуючі властивості при використанні низьких концентрацій (0,5 г/л), ступінь захисту 87 % [135]. Нікотинамід досліджено як інгібітор алюмінію в 0,1 М NaCl і 0,1 М водних розчинах NaOH [136]. Більш того вже відомі цілі оглядові статті, що присвячені узагальненню наукових досліджень щодо інгібувальної дії

рослинних екстрактів як інгібіторів у різних середовищах та відносно різних металів, так представлено огляд із «Екстракти листя хни як інгібітори корозії» [139-140]. Діюча основа цих екстрактів координується через їх полярні атоми з іонами металів з утворенням комплексів метал-інгібітор. Ефективність цистеїну [143] як нетоксичного інгібітора корозії металевої міді в 0,6 М NaCl і 1,0 М HCl досліджена електрохімічними методами. Ефективність інгібування становила ~ 84% в розчинах хлоридів. Потенціодинамічні поляризаційні вимірювання показали, що присутність цистеїну в кислому і розчини нейтральних хлоридів впливають переважно на катодний процес і значною мірою зменшують корозійний струм і зміщують потенціал корозії до більш негативних значень. Експериментальні дані імпедансу були проаналізовані відповідно до запропонованої моделі еквівалентної схеми для розділу електрод/електроліт.

Екстракт шкірки помело був оцінений як зелений інгібітор корозії для сталі 3 в 5% NaCl та 0,1 М HCl [144] в 1,0 моль/л розчині H_3PO_4 [145]. Результати свідчать, що екстракт забезпечує довгостроковий ефект захисту сталі у розчині H_3PO_4 ($Z = 95,0\%$ і $92,8\%$ для корозії протягом 23 і 224 годин у присутності 5,0 г/л інгібітора) і є інгібітором змішаної дії. Екстракт містить сполуки із полярними функціональними групами : гідроксильні, карбонільні та гетероароматичні цикли. Екстракт шкірки помело був оцінений як інгібітор корозії для сталі N80 в 3,5 % NaCl, насиченому розчином CO_2 [146]. Встановлено, що ефективність інгібування збільшується зі збільшенням концентрації екстракту. Потенціодинамічні поляризаційні вимірювання показали, що екстракт і є інгібітором змішаної дії. Процес адсорбції описується ізотермою адсорбції Ленгмюра і в основному має фізичну природу.

Зв'язок між рН, ступенем полімеризації, поверхневими та електрохімічними властивостями зафіксовано при оцінці ступеня інгібування таніну у різних корозійних середовищах. Ефективність інгібування у лужному середовищі 68%, в кислотних 99% і нейтральних середовищах 96% [147]. Антибіотик цефотаксим натрію із закінченим терміном придатності досліджували як інгібітор корозії для сталі в розчинах 1,0 моль/л H_3PO_4 та

0,6 моль/л NaCl [148]. Був визначений змішаний тип адсорбції. Різниця гальмування між обома розчинами були безпосередньо пов'язані з різними механізмами корозії та великою кількістю хлорид-іонів. Виходячи з деяких розбіжностей в опублікованих даних [149–155], автори [149–152] вивчали ефект гальмування корозії метанольним екстрактом із відходів ферментованої *Punica granatum* та його основний компонент. Інгібуючий ефект екстракту шкірки граната на корозію сталі в розчині соляної кислоти (HCl) був досліджено. Результати показали, що екстракт діє як інгібітор корозії в розчині HCl. Ефективність інгібування збільшувалася зі збільшенням концентрації екстракту. Інгібуюча дія пов'язана з адсорбцією хімічних сполук, присутніх у розчині екстракту, на поверхні сталі. Також вивчена протикорозійна дія екстракту шкірки гранату у 3,5% NaCl та 16 ppm Na₂S. Ступінь захисту збільшується зі збільшенням концентрації екстракту, і це пов'язано з адсорбцією молекул екстракту на поверхні металу [153]. Підтверджена ефективність інгібування і відносно кольорових металів (91,86 %) при 500 ppm [154]. Проведено оцінку поліфенольного складу в метанольному екстракті кори *Punica granatum L.*, загальний вміст фенолів — $272,82 \pm 3,05$ мкг ГК/г, вміст флавоноїдів ($38,26 \pm 1,78$ мкг/мг кверцетину). Інгібувальний вплив метанольного екстракту на процес корозії сталі в 1М HCl при 298 К було досліджено за допомогою електрохімічних та гравіметричних методів [155–156]. Процес адсорбції екстракту на поверхні сталі в кислому середовищі описується модель адсорбції за рівнянням Ленгмюра. Поляризаційні криві вказують на те, що екстракт можна класифікувати як інгібітор змішаного типу. Результати показали, що екстракт діє як інгібітор корозії в розчині 2 М H₃PO₄ [157]. Використано два типи екстрагентів вода/етанол–90/10 та вода/етанол — 10/90 для екстракції шкірки гранату та далі досліджено як інгібітори корозії у кислих середовищах. Для системи екстрагента вода/етанол-90/10 ефективність гальмування пов'язана з утворенням гідрофобної органічної плівки, ймовірно, виготовленої з різних молекул антиоксидантів поліфенолу, які діють в синергії з іншими макромолекулами як пектином або жирними кислотами [158].

Оцінено ефективність етанольного та ацетонового екстрактів пилю кокосової кори як інгібітор корозії для сталі в 0,5 М розчині H_2SO_4 при 30 – 60 °С. Було виявлено, що як етаноловий, так і ацетоновий екстракти уповільнюють розчинення, етанольний екстракт маю більшу ефективність. Автори наголошують, що ефективність інгібування збільшувалася зі збільшенням концентрації екстракту, але зменшується з підвищенням температури, що свідчить про фізичний механізм адсорбції [159]. Інгібування корозії м'якої сталі в H_2SO_4 водними та метанольними екстрактами пилю кокосової кори було вивчали з використанням хімічних та електрохімічних методів [160]. З відходів перероблювання *Runus dulcis* (мигдалю) отримані водні та метанольні екстракти та досліджені як інгібітори корозії. Результати показують, що метанольні та водні екстракти забезпечують 93% і 85% ступеня захисту. Відповідно, метанольний екстракт є більш ефективним, ніж водний [161]. Тому представлено аналіз найбільш сучасних (за останніх 5 років) досліджень, що базуються на основі наукового обґрунтованих результатів комплексу експериментальних випробувань (електрохімічні, масометричні та мікроскопічні методи аналізу) та теоретичних досліджень (квантово-хімічні розрахунки). Відходи харчової/рослинної промисловості є джерелом суміші органічних сполук різних класів (поліфенольні сполуки, альдегіди, кетони, монотерпенові сполуки та інші), що при цілеспрямованому доборі розчинника/системи розчинників може забезпечити комплексність протикорозійного захисту у різних корозивних середовищах.

Останнім часом посилена увага науковців у векторі створення “зелених” інгібіторів акцентована на розв'язання проблеми селективності інгібувальної дії рослинних екстрактів, шляхом використання суміші розчинників, що знаходить своє відображення у наукових публікаціях [162]. У цьому сенсі використання водно спиртових сумішей є найпоширенішим варіантом для екстрагування фенольних (поліфенольних) сполук за участі як традиційних, так і нетрадиційних методів. Хоча органічні розчинники, такі як етанол, бо метанол, у ряді досліджень [184] показали, високу ефективність, як за ступенем

вилучення, так і за ефективністю протикорозійної дії порівняно з водою або водно-спиртових сумішей за воду для вилучення фенольних сполук із рослинних матриць, вода має ряд переваг, завдяки яким її використання стає більш бажаним. Найвидатнішими серед них є те, що він не токсичний, він екологічно чистий та економічний у порівнянні з органічними розчинниками [11]. Застосовуючи ці суміші для проведення екстракції, можна поєднувати корисні властивості обох типів розчинників. Зокрема, доведено, що водно-спиртові суміші є більш ефективними при екстракції фенольних компонентів, ніж підхід, що містить один розчинник [13]. Суміш спирту і води забезпечує зміну діелектричної проникності та, власне, збільшення полярності розчинника, що дозволяє виділити більшу кількість фенольних сполук [14].

Попри наявність великої кількості як вітчизняних, так і закордонних наукових праць, які присвячені оцінці інгібувальної ефективності екстрактів рослинної сировини/ продуктів їх перероблювання, більшість з них передбачено для використання їх як інгібіторів корозії для певного корозійного середовища. Більш того, відповідно до аналізу літературних даних превалююча кількість досліджень сфокусовано на дослідженні протикорозійної дії екстрактів у розчинах кислот. В той час, як проблематиці, щодо інгібування корозійних процесів різних металів та сплавів у нейтральних або лужних середовищах приділено уваги значно менше. Наукові роботи в напрямку створення інгібіторів атмосферної корозії сталі та кольорових металів (летких/парофазних) на основі «зелених» органічних сполук вилучених з відновлювальної сировини майже відсутні.

Різними колективами авторів досліджено інгібуючу дія екстракту фініка у кислих середовищах [162-164]. Ефективною концентрацією є 100-800 ppm. За результатами всіх досліджень екстракт фініка діє як комбінований анодно-катодний інгібітор у 1 М HCl зі збільшеним впливом на катодну реакцію. Закономірністю є збільшення ефективності при витримці у корозивному розчині. Ефективність інгібування досягає 93 % після 4 годин витримки у 1 М HCl (25 °C). Ефективність інгібувальної дії водного екстракту

індивідуально та сумісно із двовалентними катіонами цинку (II) вивчено відносно корозії сталі у нейтральному водному середовищі. Результати підтвердили синергетичний ефект інгібування корозії системи екстракт 300 ppm Екстракту:700 ppm ZS (близько 96 %) вже після 24-годин експозиції у 3,5 NaCl. Цікавим є факт змінної ефективності дії протягом процесу формування плівки 3–96 годин. Доволі вивченою є інгібуюча дія екстрактів рисової соломи у різних корозивних 3,5 NaCl, 1 M HCl, 0,01 M H₂SO₄ та у оборотній замкненій системі із 3,5 % NaCl [166-169]. Ступінь захисту 92%, швидкість корозії, 0,013 мм/рік у 3,5 % NaCl. Підтверджено утворення комплексних сполук із катіонами заліза на поверхні заліза. Ефективність інгібування корозії екстракту у 1M HCl вивчено при різному часі занурення (3–42 години) [166]. Отримані результати доводять, що екстракт із рисового залишку може служити ефективним інгібітором вуглецевої сталі в кислих середовищах. Дослідження корозії сталі проводилося в закритому контурі (стійці для випробувань корозії) в гідродинамічних умовах. Екстракт рисової соломи використовувався як екологічно чистий зелений інгібітор для запобігання розчиненню Al в 2 M HCl. При підвищеній концентрації екстракту рисової соломи до 300 мкМ ефективність інгібування досягала 96,8% через 3 години при 25 °С. Поляризаційні криві показали, що екстракт рисової соломи є інгібітором змішаного типу, який уповільнює реакції розчинення Al і виділення водню. Доволі вивченим є такий вид сировини як евкалипт і його протикорозійна дія вивчена у різних корозійних середовищах [170-174]. Механізм адсорбції та інгібуюча дія екстракту листя рослин евкалипта на корозію сталі у 0,5 M розчинах H₂SO₄ та 0,5 M H₃PO₄ та HCl. Екстракт містить перелік органічних сполук, що у структурі мають ряд гетероатомів та ароматичних кілець. Ці сполуки діють як основи Льюїса і утворюють координаційні зв'язки із вільною d-орбіталлю Fe та адсорбуються на поверхні сталі, утворюючи на поверхні захисний шар для захисту від корозійних середовищ. Також показано, що можлива адсорбція шляхом електростатичної взаємодії (фізичної адсорбції). Комплексні дослідження проведені щодо оцінки інгібувальної дії сталі листям

евкаліпта від корозії у нейтральному розчині NaCl індивідуально рослинним екстрактом та сумісно із катіонами цинку. Цікавим є факт змінної ефективності дії протягом процесу формування плівки 1-48 годин.

Лікарська трава - Розмарин (*Rosmarinus officinalis L*) досліджено, як інгібітор корозії у кислому середовищі 1 М HCl/Сталь XC48 [175-177], суміш екстрактів розмарину та касторової олії у 1 М H₂SO₄ та HCl та у нейтральному водному середовищі (Al-2,5 Mg 3 % NaCl при 25 °C). Вивчено екстракт зеленого лушпиння як інгібітор корозії у різних корозійних середовищах: кислих та нейтральних [178-182]. Досліджено інгібуючі властивості відносно сталі у 1 М HCl. Ефективність 95 % була отримана з використанням інгібітора 800 ppm через 8 год. Встановлено, що екстракт є інгібітором корозії змішаного типу.

Синергетичний інгібуючий ефект екстракту зеленого лушпиння волоського горіха та йодиду калію на корозію сталі в розчині трихлороцтової кислоти досліджено. Синергетичний інгібуючий ефект екстракту зеленого лушпиння волоського горіха та лігносульфонату натрію на корозію сталі в розчині фосфорної кислоти встановлено. Ефективність інгібувальної дії водного екстракту вивчено відносно корозії сталі у нейтральному водному середовищі. Вивчається навіть інгібуючи дія декоративних видів рослинної сировини, так до прикладу авторами встановлено, що котяча м'ята (*Népete*) індивідуально є інгібітором корозії у кислому середовищі [183] та сумісно із катіонами Zn²⁺ забезпечують більш ефективний протикорозійний захист у нейтральну водному середовищі [184]. Цікавим є факт змінної ефективності дії при використанні екстракту в процесі формування плівки у нейтральному водному середовищі 24-96 годин.

Таким чином підсумовуючи результати світових досліджень цілком очевидним та підтвердженим є комплексність дії “зелених” органічних сполук рослинної сировини та / або продуктів їх перероблення як інгібіторів корозії у різних корозійних середовищах: у кислому та нейтральному. Даних щодо лужних розчинів менше, та майже відсутні для атмосферної корозії. Слід констатувати, що це пов'язано із більшою складністю у підборі сировини та

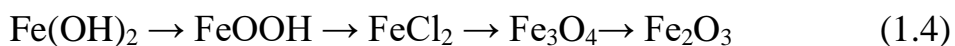
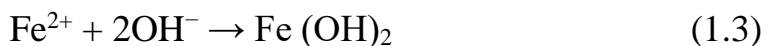
способів екстракції для формування захисної плівки у лужних середовищах із високим вмістом хлоридів, специфічністю практичного застосування, реакціями хімічного перетворення органічних сполук у розчинах із рН = 9–14, а для інгібіторів атмосферної корозії, екстрагування саме летких сполук рослинних екстрактів для формування наноплівки і забезпечення ефективного захисту у повітряних середовищах. Недослідженими питаннями є вибір екстрагента для отримання «зелених» інгібіторів комплексної дії, також не розглядається питання чи одні і ті ж класи сполук є основними у гальмуванні корозійного процесу в різних корозійних середовищах. Тому дослідження, щодо оцінки комплексності дії рослинних екстрактів у різних корозійних середовищах, а особливо в тих, на які припадає 70 % технологічних процесів та експлуатації обладнання, а це нейтральні водні середовища та корозія в атмосферних середовищах є надзвичайно практично актуальним питанням.

1.3 Особливості корозійних процесів та основні механізми дії інгібіторів корозії металів у нейтральному водному та атмосферному середовищах

При корозії з кисневою деполяризацією, до яких відноситься атмосферна корозія та корозія у нейтральних водних середовищах, швидкість її протікання визначається найповільнішою стадією – швидкістю транспортування деполяризатору [185–186]. Інгібітори можуть впливати на процес такого виду корозії тільки за рахунок гальмування катодної реакції та зсуву потенціалів корозії в більш позитивний бік.

Загально визнано, що процес корозії у нейтральному водному середовищі та у атмосферній корозії протікає з кисневою деполяризацією. Для нейтрального водного середовища, анодна реакція корозії полягає в окисненні заліза до іонів Fe^{2+} , а катодною реакцією є відновлення розчиненого у воді кисню до іонів OH^- і далі відбувається формування $Fe(OH)_2$





Наявність Cl^- у нейтральних середовищах ініціює розчинення металу, утворюючи продукти корозії (Fe_3O_4 та Fe_2O_3).

Особливістю атмосферної корозії є те, що вона протікає не в об'ємі електроліту, а в тонких шарах. Тонка плівка електроліту обумовлює інтенсивне порівняно з об'ємом розчину доступ кисню до металевої поверхні, що обумовлює протікання катодних процесів атмосферної корозії переважно із кисневою деполяризацією із великою швидкістю [187]. Тому, доведено, що ефективність дії інгібіторів в таких умовах пов'язана, головним чином, з їх екрануючою здатністю. Інгібітори корозії, що протікає з кисневою деполяризацією в умовах дифузійного контролю, повинні закривати поверхню металу від взаємодії з корозійно-агресивним середовищем.

На сьогодні відсутня єдина класифікація інгібіторів корозії металів, однак існує декілька загальновідомих типологій, і умовно їх можна розділити за наступними ознаками: за видом агресивного середовища і умовами протікання, за механізмом захисної дії (блокувальний, енергетичний, змішаний), за хімічним складом, за типом вихідної сировини. У загальному випадку ефективність інгібіторів корозії залежить від складу середовища, природи металу та таких умов — температура, тиск. [188–195]. Протикорозійна здатність інгібіторів залежить і від рН середовища, тому їх поділяють на інгібітори корозії для кислих, нейтральних або лужних середовищ. Спільною особливістю корозійних процесів у нейтральному водному середовищі та атмосферних умовах є те, що процес корозії протікає із кисневою деполяризацією, і для атмосферної корозії — в тонких плівках електроліту на поверхні металу [189–190]. Інгібітори для нейтральних середовищ захищають різні системи охолодження та промислового водопостачання, запобігають корозії металевих виробів в атмосферних умовах при зберіганні та транспортуванні.

Незалежно від виду корозійно-агресивного середовища і хімічного складу речовин, за механізмом захисної дії інгібітори корозії поділяються на дві основні групи: інгібітори адсорбційного типу та інгібітори-пасиватори. Згідно більш розгалуженої класифікації інгібітори розподіляють на інгібітори-окисники, адсорбційного, комплексотвірного та полімерного типів [190–195].

Для адсорбційних інгібіторів корозії металів, адсорбція є не лише первинним актом формування захисного поверхневого шару, але й визначальним, оскільки механізм дії пов'язаний, як із адсорбцією на поверхні металу так і впливом адсорбованих частинок на перебіг парціальних реакцій процесу корозії [190, 192, 194-195]. Процеси адсорбційного формування захисних шарів на металах залежать від заряду поверхні та частинок інгібітору. Зазвичай катіон-активні сполуки уповільнюють катодні реакції та активне розчинення металу. Для запобігання виникненню локальної корозії більш ефективними є аніон-активні інгібітори.

Для інгібіторів у водних середовищах і водних розчинах солей, а також в умовах атмосферної корозії широко використовуються інгібітори пасиваційного типу [190-195]. Протикорозійна дія пасивуючих інгібіторів базується на зміщенні потенціалу металу у позитивному напрямку та переведенням його у пасивний стан і зазвичай причиною зниження швидкості корозії є утворення на металі поверхневого захисного шару. Важливе значення для розвитку механізму дії інгібіторів-пасиваторів мали дослідження Я.М. Колотиркіна, К.М. Флоріанович і інших співробітників цієї наукової школи. Інгібітори пасиваційного типу використовують з метою захисту металів і сплавів, схильних до пасивації [190–195]. Дію інгібіторів-пасиваторів не можна звести до одного механізму захисної дії, їх можна поділити на такі основні групи: речовини, які утворюють з іонами кородуючого металу важкорозчинні сполуки; речовини, які утворюють важко розчинні оксиди або гідроксиди. Механізм захисної дії цих груп сполук майже однаковий і здійснюється за рахунок утворення важкорозчинних сполук, які запобігають

його взаємодії з агресивним розчином. Наступною є група речовин, що здатні утворювати на поверхні металу оксидні плівки з участю його іонів.

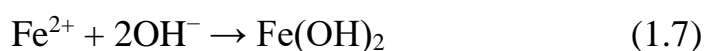
Вагоме місце в інгібіторному протикорозійному захисті посідають сполуки комплексоутворюючого типу, що здатні утворювати у водних розчинах нерозчинні комплекси з важкими металами, та деякі сполуки, які утворюють комплекси з катіонами металів [190]. В межах цієї групи їх підрозділяють на три основні типи: 1) гідрофільні сполуки і утворені ними комплекси, добре розчинні у корозійному середовищі; 2) сполуки доволі гідрофобні, їх комплекси погано або не розчиняються; 3) інгібітори утворюють комплекси з кородуючим або іншим металом, які контролюють перебіг корозійного процесу. Розмежувати інгібітори адсорбційного та комплексоутворюючого типу важко, оскільки в залежності від умов та природи металу механізм інгібування може бути різним.

Останнім типом та найбільш перспективним є інгібітори полімерного типу. Такі інгібітори в рамках групи можна поділити на дві основні категорії. Перша, ще інгібітори що є гідрофільними мономерами, які адсорбуються на поверхні металу з подальшою полімеризацією. До другої групи відносяться полімерні сполуки, спроможні утворювати погано розчинні сполуки з катіонами металів. Одним із перспективних напрямків є вдосконалення методів полімеризації інгібітору в тонких адсорбційних шарах.

В роботах вітчизняних та закордонних вчених представлені результати обґрунтованих досліджень із встановлення складу захисних плівок «зелених» інгібіторів корозії. Науковим колективом під керівництвом д.т.н., проф. О.І. Сизої детально вивчено механізм формування захисних плівок на поверхні сталі інгібуючої композиції на основі модифікованих продуктів виробництва рослинних олій [34]. Запропоновано модель та механізм формування захисних плівок на поверхні сталі, як комплексних сполук, утворених завдяки *p*-донорно-акцепторній взаємодії з металом активних центрів розроблених інгібіторів.

Більшість закордонних наукових праць розглядають механізм інгібування рослинними екстрактами ґрунтуючись на оцінці вкладу індивідуальних сполук /основних дієвих класів сполук екстрактів [185]. Тим паче наукових досліджень, де рослинні екстракти вивчалися як інгібітори корозії комплексної дії для захисту в атмосферному та водному середовищі не знайдено. В цьому випадку окремого комплексного вивчення потребує компонентний склад рослинного екстракту, а саме вивчення летких сполук, що при нанесенні із газової фази формують захисну плівку на межі поділу фаз «метал/оксид металу–газ» та тих, що при використанні у водному середовищі формують плівку на межі поділу «метал/оксид металу–рідина». Більшість наукових робіт є «шаблонними», де спочатку підбір екстрагента є емпіричним, досліджено компонентний склад рослинного екстракту, та гіпотетично, на основі теоретичних розрахунків, встановлюються основні компоненти, що проявляють протикорозійну дію.

У наукових дослідженнях останніх років, щодо оцінки інгібувальної дії рослинних екстрактів, представлені результати, що «класично» інтерпретують механізм їх захисної дії в корозійно-агресивному повітряному та водних нейтральних середовищах. Механізм інгібувальної дії рослинних екстрактів у вище зазначених корозійних середовищах “спрощується” до адсорбції індивідуальних органічних сполук на поверхні металу / формування бар’єрної плівки або до утворення менш розчинних комплексних сполук, сформованих під час взаємодії катіонів Fe^{2+} з органічними сполуками. При інтерпретації механізму дії де гальмування корозійного процесу відбувається шляхом екранування поверхні металу комплексними сполуками. Сучасними вченими пропонується, що при використанні рослинних екстрактів як інгібіторів корозій у нейтральних середовищах відбуваються утворення комплексів з металом, що кородує, які контролюють перебіг корозійного процесу за наступною схемою:





У зв'язку зі складним компонентним складом рослинних екстрактів будь-яка класифікація механізму їх дії у водних нейтральних середовищах є умовною більш вірогідно може об'єднувати обидва вище зазначених процесів і значною мірою це буде визначатися компонентним складом рослинного екстракту. Відповідно до результатів закордонних вчених, де рослинні екстракти [186], що в більшій кількості містять ефірні олії, терпенові сполуки, насичені та ненасичені жирні кислоти до складу яких входять і ліналоол, терпеніол та інші, гальмують переважно катодну реакцію корозійного процесу шляхом формування бар'єрної плівки (адсорбції), тим самим забезпечуючи гальмування доступу кисню та корозійного процесу. В той час як при використанні рослинних екстрактів в яких в основному присутні катехін, хлорогенової кислоти та галлової кислоти отримані результати [187–191] вказують на гальмування переважно анодної складової корозійного процесу внаслідок утворення менш розчинних комплексних сполук катіонів $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$ з органічними сполуками. Тобто, для цих індивідуальних сполук більш вірогідно механізм захисту, що обумовлений формуванням хемосорбційного шару комплексних сполук, що утворюються с катіонами заліза та блокують анодні ділянки на поверхні металу. Деякі сполуки із класу полі фенольних сполук, такі як кверцетин здатні як до формування адсорбційної плівки, так і до утворення комплексних сполук і ще залежить від концентрації сполуки у розчині [192-194]. Досліджуючи механізм захисної дії, виокремлюється наступне вкрай актуальне та сформоване на основі багаторічного періоду досліджень невирішене та не достатньо вивчене питання, щодо визначення сполук/складових, що відповідають за інгібіторні властивості рослинних екстрактів при їх дослідженні як інгібіторів корозії металів.

Лише з 2015 року нараховується значна кількість публікацій в яких представлено результати з оцінки протикорозійної дії екстрактів рослинної сировини у водно-сольових розчинах, хлориду натрію (3% NaCl, 3,5% NaCl). Однак кількість публікацій в яких представлено дослідження, що базуються на

основі наукового обґрунтованих результатів комплексу експериментальних випробувань та теоретичних досліджень (квантово-хімічні розрахунки) в рази менше. Аналіз праць за 2019–2022 роки в яких дійсно присутня наукова новизна, науково обґрунтовані результати із встановленням певними закономірностями, що не дублюють висновки попередників, з точки зору розвитку та поглиблення сучасних наукових уявлень щодо механізму протикорозійної дії та закономірностей формування на поверхні сталі захисних плівок рослинними екстрактами у корозійно-агресивному водному середовищі представлені у таблиці 1.4. Спектр досліджуваної сировини невеликий і комплексі дослідження представлені для екстракту шкарлупи зеленого горіху, шкірки апельсину та яблука, екстракту кропиви, мальви та насіння ребрика звичайного. Узагальнюючи висновки різних наукових колективів у найновіших роботах за 2020–22 рр., прослідковуються деякі закономірності які, що важливо підкреслити паралельно встановлені і обґрунтовано власними дослідженнями для різних видів рослинної сировини, а саме: 1) довготривалий процес формування захисних плівок у водному середовищі від 12 до 96 годин із або без змінною ефективністю дії і суттєвим збільшенням ступеня захисту протягом часу. Однак природа такого ефекту зазвичай ігнорується в обґрунтуванні. 2) зв'язок компонентного складу із механізмом захисної дії. Якщо більш детально зупинитись на цих двох моментах, то автори вважають, що ефект підвищення протикорозійної дії рослинних екстрактів при збільшенні тривалості витримки пояснюється:

- i) конкурентним типом адсорбції;
- ii) формування на поверхні сталі адсорбційно-полімеризаційної плівки рослинними екстрактами. Наявність у корозивному середовищі катіонів металів, таких як $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$ може полегшувати побудову полімерної структури плівки із більшою молекулярною масою;
- iii) сукупністю складних механізмів, включаючи адсорбцію індивідуальних компонентів, деструкції компонентів та інші реакції повного/або часткового хімічного перетворення основних компонентів.

Таблиця 1.4 – Сучасні дослідження механізму захисної дії рослинних екстрактів у нейтральних середовищах

Тип сировини	Метал, корозійне середовище, час формування захисної плівки, механізм підвищення інгібувальної дії	Посилання
Зелене лушпиння горіху	Сплав магнію у розчині NaCl. Ефективність інгібування підвищується від 48 до 92,5 % після 48 годин формування плівки. Механізм дії - формування адсорбційної плівки сумісно фізично/хімічно адсорбованими сполуками.	[190]
Екстракт шкірки апельсину	Сплав магнію, ефективність інгібування підвищується до 82,7 % після 36 годин формування плівки. Механізм дії - формування адсорбційної плівки сумісно фізично/хімічно адсорбованими сполуками.	[196]
Екстракт жому яблука	Сталь у розчині NaCl. Ефективність інгібування підвищується від 15 до 92,5% після 72 годин експозиції у розчині. Механізм дії - формування плівки із комплексних сполук із катіонами Fe ²⁺ .	[57]
Екстракт кропиви (<i>Nettle</i>)	Сталь у розчині NaCl. Ефективність інгібування зменшується до 24 годин, а потім поступово збільшується і встановлюється після 72 годин експозиції. Механізм дії - формування адсорбційної плівки хемосорбованими сполуками.	[197]
	Проведено реакції окислення/полімеризації екстракту перед його використанням як інгібітору корозії сталі у розчині, що підвищує його протикорозійні властивості.	[198]
Екстракт шкірки гранату (<i>Called Esfand</i>)	Сталь, у розчині NaCl. Ефективність інгібування підвищується від 30 до 80,5 % після 24 годин формування плівки. Механізм дії - формування адсорбційно-полімеризаційної плівки.	[204]
Мальва лісова	Сталь у розчині NaCl. Формування плівки продовж 72 годин, Формування багат шарових «графітоподібних» шарів забезпечує ефективність інгібування на рівні 91 %.	[193]
Шкірка кавуна	Сталь у розчині NaCl. Формування плівки продовж 80 годин. Ефективність інгібування підвищується від 30 до 90,5 % протягом 5 – 48 годин формування плівки і зменшується протягом 50-80 годин. Механізм дії - формування адсорбційно-полімеризаційної плівки.	[223]
Chicory leaves extract	Сталь у розчині NaCl. Формування плівки продовж 80 годин. Ефективність інгібування зменшується протягом 5 – 24 годин формування плівки і збільшується протягом 24-50 годин. Механізм дії - формування адсорбційної плівки складної будови.	[243]

Так, різними колективами авторів при інгібуванні магнієвого сплаву AZ91D використанні рослинні екстракти, зеленого лушпиння горіху та екстракт шкірки апельсина у розчині NaCl та показана поступове підвищення інгібувальних властивостей через 12–96 годин. При використанні екстракту жому яблука як інгібітору корозії сталі також спостерігається формування

захисного шару за 72 годин. Також при вивченні екстракту кропиви (*Nettle*) сумісно з $Zn(NO_3)_2$ показано, що ефективність дії зменшується до 24 годин, а потім поступово збільшується і встановлюється після 72 годин експозиції. Перська солодка у нейтральному водному середовищі також демонструє перемінний характер із максимумами інгібувальної дії після 48 годин. Однак пояснення такого ефекту вчені не надають, а лише наголошують на необхідності додаткових досліджень для встановлення та детального вивчення механізму таких ефектів, що вже виходить за межі мети досліджень. Найсучаснішим поглядом є дослідження, що представлені у новітніх роботах колег за 2020 рік, що вивчають інгібування корозії сталі у нейтральних водних середовищах екстрактом насіння ребрика звичайного та доведено формування на поверхні сталі адсорбційно-полімеризаційної плівки. Автори наполягають, що наявність у корозивному середовищі катіонів Fe^{2+} може полегшувати побудову полімерної структури плівки з більшою молекулярною масою. В динаміці процесу формування плівки, в період від 3 до 15 годин відбувається зменшення ступеня захисту, а далі починаючи з 24 годин суттєве підвищення інгібуючих властивостей і стабілізація після 72 годин. Теоретична та експериментальна оцінка екстракту Мальви лісової як «зеленого» інгібітору корозії сталі у водному середовищі, підтвердила формування плівки продовж 72 годин, що зменшує шорсткість поверхні, шляхом утворення, за думкою авторів «мультиплівки» з органічною структурою.

Формування багат шарових «графітоподібних» шарів забезпечує ефективність інгібування на рівні 91%. Щодо механізму дії рослинних екстрактів як летких інгібіторів корозії в атмосферних умовах наукові дослідження є дуже обмеженими. Загально визнано, що процес корозії у повітряному середовищі протікає також з кисневою деполяризацією, але у тонкому шарі електроліту. Власні дослідження вказують, що ефективність дії та механізм формування захисних плівок обумовлено першочергово кінетикою формування, а як наслідок і бар'єрними властивостями сформованих адсорбційних плівок. Однак в літературі ці питання для тих типів рослинної

сировини, що і досліджувались (тим'ян, олії рослин, екстракт часнику) не висвітлені, оскільки потребують додаткових досліджень із залученням тонких методів дослідження, тому механізм дії завжди в описаній літературі дуже спрощується до формування адсорбційної плівки без врахування закономірностей, особливостей механізму дії. Таким чином наукові дослідження щодо поглиблення та наукового обґрунтування механізму дії рослинних екстрактів в корозійно-агресивному повітряному та водних нейтральних середовищах, встановлення фізико-хімічних закономірностей формування захисних плівок рослинними екстрактами залученням комплексу сучасних методів аналізу є важливим науковим питанням і потребує ґрунтовних досліджень із вектором на детальне вивчення процесів адсорбції, реакції повного/або часткового хімічного перетворення основних компонентів та інші.

1.4. Основні сучасні підходи щодо прогнозування протикорозійної дії інгібіторів корозії і спрямованого модифікування та універсалізації їх захисних властивостей

Сьогодні в практиці захисту металів від корозії, а саме при розробці «зелених» інгібіторів та універсалізації їх захисних властивостей, використовують різні підходи для прогнозування їх захисної дії. Відповідно до поглядів, що розділяються в цей час більшістю дослідників, закономірності адсорбції інгібіторів на металах, їх вплив на кінетику часткових електродних реакцій і корозійний процес в цілому, що визначають ефективність речовини, залежать від багатьох факторів, найбільш істотним з яких є електронна будова адсорбату [205–210]. Широко визнаним є факт, що протикорозійна дія інгібіторів залежить від низки факторів, але основним є процес адсорбції сполук на поверхні металу та здатність формувати захисні адсорбційні шари/плівки. Тому рекомендованим є дослідження адсорбційної здатності молекул інгібіторів, на основі локальних і реактивних параметрів молекул [195-200]. Більш того квантово-хімічні методи широко використовуються для описання механізму дії органічних інгібіторів корозії, для визначення

молекулярної структури новоутворених сполук їх електронної будови та інгібувальної здатності [211-25]. Теоретично встановлено та експериментально підтверджено наявність кореляційних залежностей інгібувальної дії органічних сполук та електронної густини донорних атомів, орбітального характеру передачі електронів, величини енергетичних параметрів $E_{\text{НВМО}}$ та $E_{\text{ВЗМО}}$ та ширина енергетичної щілини між ними та багато інших. Базуючись на цьому наукова спільнота єдина у висновках, що процес інгібування сталі органічними сполуками у в корозійно-агресивному повітряному та водних нейтральних середовищах базується на фізичній та/або хімічній адсорбції сполук на поверхні сталі та теоретичні квантово-хімічні дослідження є потужним інструментом для встановлення таких параметрів як електронна структура сполук, що використовується з метою прогнозування їх протикорозійних властивостей.

Існує низка індексів реакційної здатності, що використовуються для оцінки інгібувальної дії. Загально визнано [205-215], що зв'язок «інгібітор - метал» відбувається шляхом перерозподілу електронів та вільних орбіталей металу і речовини. При цьому захисна ефективність органічних сполук можна оцінити по електронним характеристикам досліджуваних структур (верхньої зайнятої (ВЗМО) і нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО), атомних зарядів, електронної щільності) отриманих на підставі квантово-хімічних розрахунків і отримали назви індексів реакційної здатності [216]. Значення енергії ВЗМО ($E_{\text{ВЗМО}}$) часто пов'язують зі здатністю молекули віддавати електрон (тобто $E_{\text{ВЗМО}}$ виступає як донор електронів), в той час, як $E_{\text{НВМО}}$ вказує на здатність молекули приймати електрон. Оскільки взаємодія відбувається по донорно-акцепторного механізму, високі значення $E_{\text{ВЗМО}}$ вказують на підвищену схильність молекули інгібітора до переносу електронів з негативно заряджених центрів на вакантні d - орбіталі металу (в нашому випадку Fe). Тому, більш високе значення енергії ВЗМО молекули інгібітора свідчить про його підвищену адсорбційну здатність (шляхом впливу на процес перенесення заряду через адсорбований шар) і як наслідок більш високої

інгібувальної ефективності. Тому, на думку багатьох дослідників [211-230], адсорбційну здатність інгібітору можна прогнозувати, виходячи з оцінки реакційної здатності органічних молекул, отриманої в результаті квантово-хімічних розрахунків електронної та енергетичної характеристики системи, а також моделюванні адсорбційної здатності на поверхні металу.

Квантово-хімічні методи розрахунків сприяють розробці теоретичних передумов підбору і цілеспрямованого синтезу ефективних інгібіторів корозії. Використовуючи обчислювальні методи квантової хімії, можна отримати інформацію на рівні електронної будови молекул. Розрахункові параметри молекул можуть змінюватися в широкому діапазоні в залежності від використовуваного напівемпіричного методу моделювання і мати різну кореляційну залежність від експериментальних даних. Однак ці розрахунки стосуються більше індивідуальних сполук, в тому випадку коли інгібітор представляє суміш різних класів органічних сполук, яким є рослинні екстракти, прогнозувати інгібуючі властивості на основі оцінку впливу індивідуальних сполук, стає складнішим, а зроблені висновки все більше мають гіпотетичний характер. Практика досліджень зводиться до того, що проводять теоретичні дослідження основних представників класів сполук (антоціанів, коричних кислот та ін.), спираючись на те що закономірність для сполук, що відносяться до одного і того ж класу будуть типовими. Методичний підхід такої концепції досліджень прослідковуються в лівій частці сучасних публікацій і мають кореляцію з експериментальними даними.

Аналіз літературних даних [80, 81, 195, 231- 234] вказує, що все більшої уваги при розробці зелених інгібіторів корозії дослідники приділяють попередній оцінці компонентного складу рослинних екстрактів, що безпосередньо є ключовим фактором інгібувальної ефективності. Однак вивчення компонентного складу, а саме ідентифікація якісного складу є процесом складним з точки зору апаратурного залучення, і на перших етапах дослідження доцільним є використання більш простих методик прогнозування оцінки їх протикорозійної ефективності. Водночас значна кількість вчених

схильні вважати, що встановлення кількісного вмісту основних класів сполук (загальна кількість поліфенольних сполук, флавоноїдів, антоціанів та інші) [231, 81, 85], визначення антиоксидантних властивостей рослинних екстрактів [232-234] є першим необхідним етапом для прогнозу порівняльної оцінки інгібувальної дії рослинних екстрактів, при підборі параметрів екстракції, порівнянні ефективності різних типів рослинної сировини. А вже далі застосування квантово-хімічних розрахунків є доцільним при оцінці їх адсорбційної здатності із поверхнею металу, вивчення механізму формування плівки, встановленні теоретичної взаємодії молекул між собою та здатності сформувати макромолекули, продукти взаємодії. Так, відносно нещодавно з 2015–2016 рр., в наукових дослідженнях все більше оприлюднюються результати кореляційної залежності антиоксидантних/радикал поглинальних властивостей рослинних екстрактів та протикорозійних/інгібуючих властивостей [234–239]. Важливо, що з кожним роком все більше наукові публікації об'єднують у дослідженнях вивчення компонентного складу, антиоксидантних властивостей та антикорозійних властивостей, перелік цитованих публікацій представлено у табл. 1.5. З аналізу літературних даних підсумовано основні сполуки, що відповідають в екстрактах за антиоксидантні та антикорозійні властивості (рис. 1.3). Різні рослинні екстракти та екстракти продовольчих відходів, що містять «зелені» органічні сполуки, що мають антиоксидантні властивості, ефективно використовуються як і інгібітори корозії різних металів та сплавів. Закономірно більше публікацій знову таки для корозійних процесів у розчинах кислот. Досліджені такі рослини як *Tragia involucrate* L. (*T. involucrate* L.), ризофора верхушечна (*R. apiculata* bark), шавлія лікарська (*Salvia officinalis* L), листя рослин *Pancreaticum Foetidum* Pom [235]. У нейтральних водно-сольових розчинах досліджено антиоксидантні та антикорозійні властивості відходів перероблювання евкаліпта кулястого, гранату звичайного, оливи європейської, підтверджена корелятивна залежність інгібувальної дії. В публікаціях за 2021 рік присутні дослідження щодо порівняння вмісту поліфенольних сполук, антиоксидантної та антикорозійної

активності різних частин женьшеню, що екстраговані різними розчинниками [239]. Тобто в наукових роботах досліджуються параметри антиоксидантної активності як додаткового показника фізико-хімічних властивостей для характеристики екстрактів рослин/відходів біомаси як інгібіторів корозії (рис. 1.3, табл. 1.5). Питання чому може спостерігатися кореляція між антиоксидантними властивостями та протикорозійними властивостями не досліджується, оскільки це питання має фундаментальний характер та є складним завданням, а сфера протикорозійного захисту — більш практична. Однак із аналізу теоретичних основ, очевидним є схожість механізмів антиоксидантної дії та інгібуючої дії органічних сполук та типовість використаних дескрипторів квантово-хімічних розрахунків, що слугують прогностичними параметрами (рис. 1.4). Як зазначалось раніше, спрощено, механізм інгібуючої дії органічних сполук базується на формуванні адсорбційної захисної плівки, шляхом переносу електронів з негативно заряджених центрів на вакантні d-орбіталі металу по донорно-акцепторного механізму або утворення менш розчинних комплексних сполук, сформованих під час взаємодії катіонів Fe^{2+} з органічними сполуками.

Механізм антиоксидантної/антирадикальної дії органічних сполук є дуже складним та зазвичай містить декілька етапів, однак у спрощеному вигляді прийнято розділяти три основні механізми: прямий перенос атома водню до радикала (1), перенос електрону з послідуєчим переносом протона від молекули (2), послідовна дисоціація молекули з переносом електрона (3) узгоджений переніс електрона і протона від сполуки до радикала без утворення іонів (4). Параметрами реакційної здатності для вище зазначених механізмів є відповідно: для 1 — ентальпія дисоціації зв'язку, для 2 — потенціал іонізації, для 3 — потенціал іонізації, спорідненість до протона та ентальпія перенесення електрона, для 4 — потенціал іонізації та спорідненість до протона.

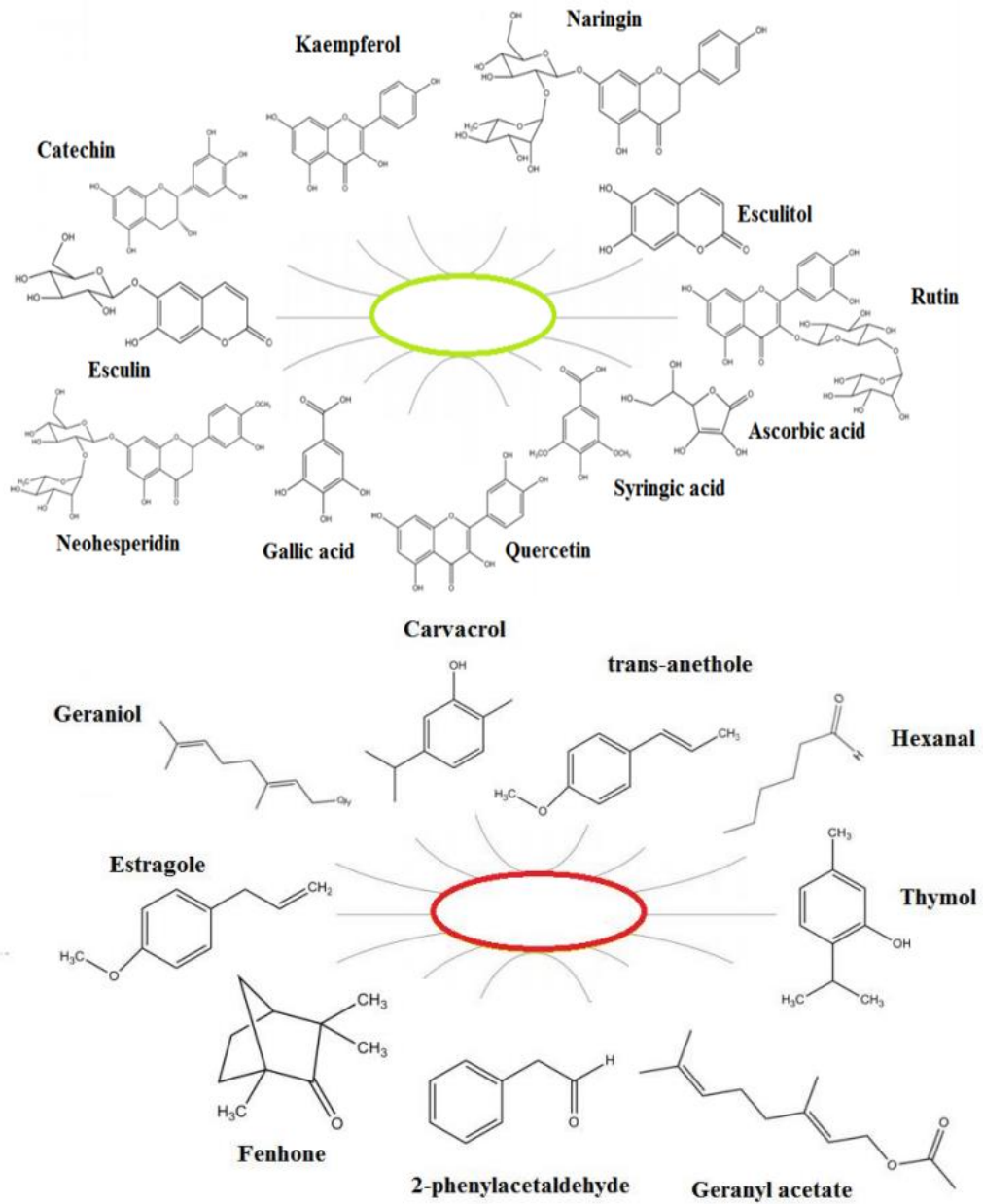


Рисунок 1.3 – Основні сполуки екстрактів відходів рослин і біомаси, що забезпечують антикорозійні та антиоксидантні властивості.

Таблиця 1.5 – Публікації останніх 10–15 років комплексного аналізу антикорозійних, антиоксидантних властивостей рослинних екстрактів

Рослинна сировина	Метал / корозійний розчин	Визначення антиоксидантної активності	Основні сполуки рослинних екстрактів. коментарі / висновки	Посилання
Поліфенольні сполуки	-	Антиоксидантна активність АБТС (ABTS) = 10–50%	Не підтверджується кореляційна залежність між антиоксидантною заданістю та антикорозійними властивостями.	[231]
<i>Tragia involucrate</i> L. (<i>T. involucrate</i> L.)	Сталь / 1 М HCl	Антиоксидантна активність ДПФГ (DPPH) (%) = 92 % пр 100 мкг/мл	Поліфенольні сполуки. Ступінь захисту ~ 88% при 0,25 г/л.	[232]
Ризофора верхушечна (<i>R. apiculatabark</i>)	Сталь / 1 М HCl		Екстракти кори мангрових дерев мають певний ступінь інгібування в кислому середовищі. Отримана хороша кореляція між властивостями інгібування корозії та вмістом конденсованого таніну.	[233]
Шавлія лікарська (<i>Salvia officinalis</i> L)	Сталь / 0,5 М H ₂ SO ₄	Антиоксидантна активність IC ₅₀ =309,42 мг/мл	Поліфеноли, катехіни, флавоноїди, сапоніни та терпени. Транс-туйон, 1,8-цинеол, камфора, каріофілен, α-пінен. Метанольний екстракт забезпечує ступінь захисту ~ 91,62 і 49,70%.	[234]
Евкалипт кулястий, гранат звичайний, маслина європейська	Сталь / (0,1 моль·л ⁻¹ NaOH + 0,5 мол·л ⁻¹ NaCl)	Антиоксидантна активність EC ₅₀ =1,83; 0,42; 5,91.	Галова кислота, катехін, ванільна кислота, <i>n</i> -кумарова кислота, протокатехова кислота, 4-гідроксибензойна кислота, 3,5-диметокси-4-гідроксиацетофенон, елагінова та бензойна кислоти.	[235]
Листя (<i>Pancratium Foetidum</i> Pom)	Сталь / 1М HCl	Антиоксидантна активність відносно ДПФГ (%) (екстракт діетиловим ефіром) = 6–31 % Антиоксидантна активність відносно ДПФГ (%) = 8–40 %	Основні сполуки: поліфеноли, флавоноїди. Антиоксидантна активність екстрактів збільшується в порядку: екстракт діетилового ефіру < етилацетатний екстракт < аскорбінова кислота < водний екстракт. Інгібуюча дія в тій же закономірності. Ступінь захисту 92,57–98,01%.	[236]

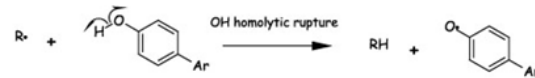
Подовження таблиці 1.5

1	2	3	4	5
Екстракт ефірної олії (<i>Pennyroyal Mint</i>) (<i>Menthapulegium</i>)	Сталь / 0,5 М Н ₂ SO ₄	Антиоксидантна активність IC ₅₀ = 36,62 мкг/мл	Основні сполуки: 1,8-цинеол (31,9%), піперитон (15,6%), лімонен (14,6%) і β-пінен (4,8%). Ефективність інгібування 90,3 % при 2 г/л екстракту та 87,3% при 4 г/л ефірної олії	[237]
<i>Thymus Algeriensis</i>	Сталь / 0,5 М Н ₂ SO ₄	Антиоксидантна активність водного екстракту IC ₅₀ = 32,40 мкг/мл	Основні сполуки: гераніацетат (80,8%), гераніол, каріофілен. Ефективність інгібування 95 % (C = 2 г/л)	[238]
Женьшень	Мідь / 1,0 М НСІ	Метанольний екстракт показав високі значення антиоксидантної активності	Екстракт забезпечує ступінь захисту міді 96% при C = 1000 ppm.	[239]
<i>Foeniculum vulgare</i>	Сталь / 1,0 М НСІ		Основні компоненти: трансанетол (56,86%), естрагол (20,32%). Z=91,5% при C = 1,00 г/л.	[240]
Кожура апельсину	Сталь / 0,1 М НСІ	ABTS = 3.867	Антикорозійні властивості неможна пояснити лише антиоксидантними властивостями молекул поліфенолів, як флавоноїдів, що містяться в екстрактах.	[241]
Клевер	Сплав АА2017А / 0,5 мол/л NaCl	Антиоксидантна активність DPPH (%) = 23 %	Основні компоненти: ізомери бузкового альдегіду (7,6–21,4%), фенілацетальдегід (10,1–31,2%) та бензальдегід (7,0–15,7%). Ступінь захисту 76%	[242]
Насіння <i>Ocimum basilicum</i>	Сплав 2024 -Т3 / 3% NaCl	Антиоксидантна активність відносно DPPH. IC ₅₀ = 0,036.	Висока ефективність інгібування 95,3% була досягнута при 1 г/л екстракту. Адсорбція катехіну описується ізотермою Ленгмюра.	[243]

Антиоксиданта активність

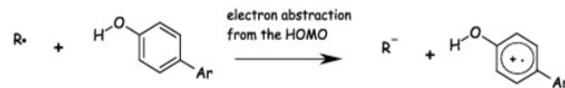
Прямий перенос атому водню до радикала

(1) (hydrogen-atom transfer (HAT))



Перенос електрону з послідуєчим переносом протона від молекули

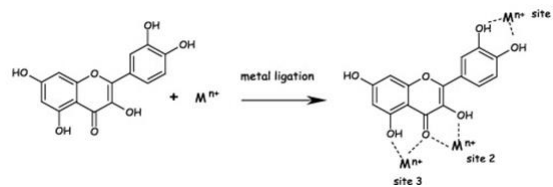
(2) (ET-PT – electron-transfer proton-loss)



Послідовна дисоціація молекули з переносом електрона (3) SPLET – sequential proton loss electron transfer.

Узгоджений переніс електрона і протона від сполуки до радикала без утворення іонів (4) PCET – proton-coupled electron transfer

Хелатоутворення сформованих під час взаємодії катіонів M^{n+} з органічними сполуками.



Інгібуєча здантість

Формуванні адсорбційної захисної плівки, шляхом переносу електронів з негативно заряджених центрів на вакантні d-орбіталі металу по донорно-акцепторного механізму



Утворення менш розчинних комплексних сполук, сформованих під час взаємодії катіонів Fe^{2+} з органічними сполуками.



Рисунок 1.4 – Механізм антиоксидантної та механізм інгібуєчої дії органічних сполук.

Отже, якщо порівняти антиоксиданту та інгібуючу здатність, то їх, частково, можна прогностично оцінити за теоретично розрахованими параметрами в рамках теорії функціональної щільності за потенціалом іонізації скориставшись теорією граничних молекулярних орбіталей. Виходячи із вище зазначеного антиоксидантну та інгібуючу активність органічних сполук можна оцінити по електронним характеристикам досліджуваних структур (верхньої зайнятої (ВЗМО) і нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) та розрахованих на їх основі індексів реакційної здатності (потенціал іонізації (П)). Основний зв'язок розрахованої енергії молекули антиоксиданту методом функціональної густини та її хімічної реактивності встановлені у ряді праць, який пов'язує хімічний потенціал (μ) із першою похідною енергії стосовно числа електронів i , отже з електронегативністю (χ), взятою з протилежним знаком [205–210]:

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \quad (2.1)$$

Далі використано концепцію хімічної жорсткості, яку визначають другою похідною енергії по відношенню до кількості електронів, тобто

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (2.2)$$

Відповідно до ряду праць [205–210], слід зазначити, що, припускаючи квадратичну залежність між енергією та числом електронів, рівняння можна записати у вигляді,

$$\chi = -\mu = \frac{1}{2}(I + A) \quad (2.3)$$

$$\eta = \left(\frac{I - A}{2} \right) \quad (2.4)$$

де (A) спорідненість до електрону i (I) енергія іонізації. Тоді в термінах теорії енергії молекулярних орбіталей, $E_{ВЗМО}$ та $E_{НВМО}$ — жорсткість та електронегативність визначається подібно до виразів:

$$\eta = \frac{E_{НОМО} - E_{ЛУМО}}{2} \text{ та } \chi = \frac{E_{НОМО} + E_{ЛУМО}}{2} \quad (2.5)$$

Абсолютна м'якість є оберненою величиною до абсолютної жорсткості, яку визначають за співвідношенням (2.6) [205–210]:

$$S = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)^{v(r)} \quad (2.6)$$

Абсолютний індекс електрофільності визначають за співвідношенням, що наведено у сучасних працях (2.7)[195–200]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2.7)$$

Використовуючи пароолічну модель абсолютний індекс електрофільності можна записати через потенціалі іонізації та спорідненість до електрона [205–210] (2.8)

$$\omega = \frac{(I + A)^2}{8(I + A)} \quad (2.8)$$

Індексом хімічної активності і стабільності молекули є його глобальна жорсткість. Збільшення параметра жорсткості молекули підвищує її рух до стійкішої конфігурації, а коли хімічна сполука відходить від своєї рівноважної конфігурації, її жорсткість зменшується. Тобто коли система переходить до стану з більшою електронною жорсткістю, його стабільність зростає і навпаки [208–210]. Можна використовувати також хімічну м'якість молекули, яку визначають співвідношенням. Глобальна м'якість (обернене значення до жорсткості) корисна для безпосереднього передбачення хімічної активності. М'які молекули зазнають змін перерозподілу електронної густини легше, ніж жорсткі молекули і є реакційно здатнішими [211]. Молекула, що має вищі значення параметра м'якості є більш реакційно здатнішою, ніж молекула, що має нижче значення. Тобто можна говорити, що збільшення м'якості збільшує реакційну здатність, а збільшення жорсткості її знижує.

На сьогодні існує група різних методів визначення антиоксидантних властивостей: спектрофотометрія та електрохімічні методи Рослинні екстракти є

сумішшю органічних сполук органічних ліофільної та ліофобної природи, що проявляють антиоксиданту активність за різними механізмами, однак при спрощеному його розгляді в основі лежить перенос електронів із гетеро атомів молекул (рис. 1.3). Тобто чим більше у молекулі гетероатомів із вільними парами електронів, тим більша антиоксидантна дія. Висновок полягає в тому, що в екстрактах рослин/відходів не діє єдиний механізм антиоксидантної дії та антикорозійного захисту. Висока ефективність гальмування базується на ряді додаткових процесів, що працюють цілісно. Тобто визначаючи антиоксидантні властивості рослинних екстрактів, можна їх використати як прогностичний інструмент для вибору рослинного екстракту та подальшого отримання антикорозійного захисту на його основі.

Узагальнюючи сучасні дослідження можна сказати розвиток наукових досліджень виокремив два основних підходи прогнозування протикорозійної дії рослинних екстрактів і спрямованого модифікування та універсалізації їх захисних властивостей:

- встановлення компонентного складу рослинних екстрактів, визначення основних класів сполук та оцінка антиоксидантної активності;
- теоретичні дослідження адсорбційної здатності основних сполук рослинних екстрактів на основі отриманих індексів адсорбційної здатності органічних сполук, що базуються на структурних та енергетичних параметрів молекул.

При розробці інгібіторів корозії на основі «зелених» органічних сполук, доцільним є розробка синергічних сумішей на їх основі з метою універсалізації та підвищення інгібуючих властивостей різного практичного спрямування. Більш того, обробка масиву літературних даних, вказує, що саме багатоконпонентний склад рослинних екстрактів, що містять органічні сполуки різних хімічних класів, обумовлює перспективність створення на їх основі комбінаційних складів. Найсучасніші дослідження останніх 5 років вказують, що при практичному

використанні рослинних екстрактів підвищення ефективності їх дії можна досягти при підвищенні не зворотності їх адсорбції на поверхні металу і підвищенні стабільності сформованої на металі і плівки інгібітору. При цьому очікуваним є отримання керованого підвищення ефективності шляхом прогнозованого механізму дії додаткових компонентів. Оскільки корозійний процес, як у нейтральному водному середовищі, так і в умовах атмосферної корозії контролюється дифузією кисню до поверхні металу, то суттєвого підвищення захисної дії можна очікувати при більш суттєвому блокуванні поверхні металу до доступу кисню тобто доцільним є наділі підвищувати бар'єрні характеристики сформованих плівок.

Розглянемо сучасні підходи до підвищення інгібувальної дії рослинних екстрактів у водних нейтральних корозійних середовищах. Вченими обрано два шляхи для підвищення інгібувальної дії рослинних екстрактів у нейтральних водних середовищах це використання сумісно рослинних екстрактів та солей металів, що формують комплексні сполуки із катіонами цих металів та забезпечують блокування як анодних, так і катодних центрів на поверхні сталі та таке направлення широкого досліджується групою вчених на чолі з іранським вченим Ramezanzadeh. В [172-174, 245]. Іншим новим направленням є використання у водних розчинів синтетичних та природних полімерів /промоторів адгезії (поліакрилатів, хітозану, похідних целюлози, самоорганізованих молекулярних шарів) індивідуально та сумісно з органічним/неорганічними сполуками, що останнім часом тільки розвивається [246-251].

В останні роки з'являються публікації по формування (золь-гель методом) силіконових покриттів сумісно із рослинними екстрактами [252-253]. Цікавим є використання не самих полімерів, а гідрофільних мономерів, що здатні полімеризуватись при адсорбції на поверхні металу. Результатом такої полімеризації може стати зниження розчинності адсорбційного шару, зростання

захисного ефекту та незворотність адсорбції, що і виступає ключовим фактором при формуванні синергетичних композицій. Такий підхід було використано у ряді публікацій, де автори проводили пасивацію металів водними розчинами солей органічних кислот та триалкоксисиланів.

Підвищення протикорозійної дії рослинних екстрактів як інгібіторів атмосферної корозії завданням є більш складним [254-255], оскільки сполуки повинні адсорбуватися із газопарової / леткої фази та мати функціональні групи, здатні до хімічної взаємодії з окисненою поверхнею металу, бажано вуглеводневий скелет, схильний до утворення щільно упакованого, з мінімальним числом дефектів шару, що гарантувало б реалізацію синергетичної дії шляхом підвищення блокувального ефекту. Зафіксовано позитивний результат захисту металів наночастинами органічних сполук сумісно/послідовно із триалкоксисиланами. Тобто при розробці синергетичних сумішей на основі рослинних екстрактів для нейтральних корозійно-агресивних водних та повітряних середовищ доцільно використовувати добавки, що здатні до хімічної взаємодії з окисненою поверхнею металу, схильних до утворення щільно упакованого шару, що сприяли б зниженню розчинності адсорбційного шару, зростанню захисного ефекту та незворотність адсорбції. З позиції вище зазначених властивостей в останні роки досліджень збільшилась кількість робіт, в яких відзначають перспективність використання триалкоксисиланів або їх похідних амінів. Оскільки силани з аміногрупою в вуглеводневому радикалі розчиняються у воді як до, так і після гідролізу шляхом силанольних та аміногруп [257-260]. На сьогодні наукових досліджень щодо сумісного використання рослинних екстрактів та силанів у водних середовищах як інгібітори корозії та при формуванні плівки на поверхні сталі леткими сполуками рослинного екстракту та триалкоксисиланів не знайдено, що є перспективним направленням наукових досліджень.

1.5 Валоризація відходів переробки рослинної сировини як джерело природних органічних сполук

Технологічний прогрес, економічний розвиток, урбанізація, зростання населення та споживчі звички значно сприяли швидкому збільшенню утворення рослинних відходів, рослинних залишків і побічних продуктів. До того, ознак уповільнення цієї тенденції найближчим часом не очікується. У випуску What a Waste 2.0 2018 року: глобальний огляд поводження з твердими / рослинними відходами до 2050 року було оцінено, що світове виробництво твердих побутових відходів становитиме 2,01 мільярда тонн на рік і, за прогнозами, зросте до 3,4 мільярда тонн на рік до 2050 року. кількість відходів (приблизно 44 % від загальної кількості відходів, що утворюються у світі) — це харчові та зелені відходи. Відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, актуальним є впровадження системного підходу до поводження з відходами на державному та регіональному рівні, зменшення обсягів утворення відходів та збільшення обсягу їх перероблення та повторного використання в процесі створення нових продуктів [244]. Аналіз агропромислового комплексу України та наявна на сьогодні інфраструктура свідчить, що найбільша частина обсягів утворення відходів спостерігається у секторі перероблення харчових виробництв. у регіонах із сприятливими природно кліматичними умовами виробництва сільськогосподарської продукції, що і виступають базовими ланками господарського комплексу. Комплексне використання відходів харчової промисловості як суспільно економічний процес залучення вторинних ресурсів до повторного використання у процесі виробництва, спрямований на оптимізацію ресурсного потенціалу держави [265-269].

Закордонний досвід вказує, що існує декілька основних напрямків валоризації відходів/продуктів перероблення рослинних відходів, що сформовані (рис. 1.5):

- в галузі хімічних технологій та інженерії, а саме на отримання із відходів концентратів, екстрактів біологічно активних сполук, які мають широкий спектр властивостей [270-271]. Використання отриманих «зелених» органічних сполук у галузі протикорозійного захисту металів та переробка рослинної сировини/піроліз з метою отримання рослинних полімерів/композитів широкого спектру призначення.

- Другий вектор це як альтернативна сировина для отримання біопалива [272-273]. Третій це використання у біоінженерії, як субстрат для мікробіологічних процесів в технологіях отримання нових сполук/матеріалів [274-277]. Основною групою відходів для України є відходи перероблення плодово-ягідних культур, таких як виноград, абрикос, персик та томат та інші [278-290].

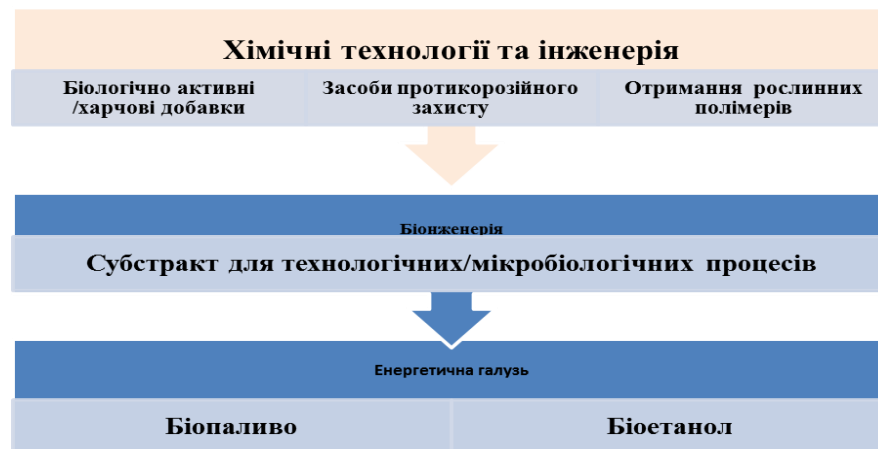


Рисунок 1.5 – Основні напрямки валоризації рослинної сировини.

Додаткові звіти FAO, «Сільськогосподарський сектор на сході України: аналіз та рекомендації вказують» 2018 р, вказують що Фрукти та овочі є важливим сектором сільськогосподарського виробництва України, що займає важливу частку (близько 39%) у вітчизняній сільськогосподарській економіці, яка оцінюється приблизно в 8 млрд. євро [265]. Доцільним є розглядання перспективності валоризації продуктів переробки всієї групи плодово-ягідних культур. Широкий перелік продуктів переробки плодово-ягідних культур, що за

ботанічними особливостями належати до різних груп дозволяю уніфікувати процес їх валоризації за рахунок дослідження кожного із групи представників: 1) зерняткові (яблуна, груша, айва, горобина); 2) кісточкові (вишня, черешня, слива, абрикос, персик, алича); 3) горіхоплідні (волоський горіх, ліщина, фундук); 4) ягідні (суниці садові, малина, смородина, порічки, агрус і ін.); 5) виноградні (виноград); 6) цитрусові (лимон, апельсин, грейпфрут, мандарин). За 2009–2013 рр. найбільшу частку в загальному обсязі сільськогосподарської продукції займали овочі (18%), за ними — фрукти (16,6 %) [266-267]. При цьому овочі майже не залучені до циклу продуктів переробки, оскільки до 12% використовують безвідходно, в той час як фрукти до 8 % залучені до переробних процесів і формують відходи/продукти переробки – жмих/жом, що можуть бути задіяні у процес валоризації. В Період з 2015 до 2020 рр. збільшилось виробництво: персиків з 16 до 17 тис. тонн, агрусу — з 6,6 до 8,1 тис. тонн, абрикос — з 65 до 69 тис. тонн, малини з ожиною — з 30 до 35 тис. тонн. Обсяг виробництва смородини залишився без змін — 26 тис. тонн. Відповідно в переробній галузі спостерігається типова закономірність. На території України присутні виробничі потужності, що займаються переробкою фруктів і отриманням харчових продуктів. На півночі України ТОВ «Сандора», ДП "ЗАВОД КОНЦЕНТРОВАНИХ СОКІВ" ВАТ "ВІННІФРУТ", ТОВ "ТОРЧИН", ТОВ "ГАЛІЦІЯ-ТРЕЙД" та інші. Тому валоризація переробки плодово-ягідних культур - винограду, персика, абрикосу та томату є актуальним питанням для України. Відповідно до Світової практики [291–310] валоризація цієї групи рослинних відходів можлива у різних напрямках, що було зазначена вище. Однак направлення хімічної технології та інженерії є більш перспективним, що обумовлено більш широким спектром застосування та сформованою матеріально-технічною базою для впровадження розроблених технології. Переробка відходів рослинної сировини для застосування у харчової/фармацевтичній галузях як БАД пов'язано із тим, що при екстракції отримуються багатоконпонентні екстракти

використання яких як БАД не дозволено, фракціонування і очищення є більш складним етапом для очищення продукту від супутніх сполук, а також потребує додаткових досліджень щодо безпечності їх використання. Тому при використанні рослинної сировини як БАД використовують більш тонкі методи екстракції (CO_2 екстракція та інші) направлені на вилучення певної групи сполук, при цьому інші класи сполук залишаються не вилученими, що знижує ефективність валоризації вторинних ресурсів.

Окремою матеріально ємною нішею є одна із галузей хімічної технології та інженерії — сфера протикорозійного захисту металів, а саме вектор інгібіторного захисту, що базується на використанні синтетичних органічних сполук, то потребує впровадження «зелених» технологій для підтримки конкурентної здатності, сучасних тенденцій щодо інтеграції сталого розвитку, екологічно безпечні технології у галузь виробництва сучасних реагентів / засобів протикорозійного захисту. У зв'язку із вище зазначеним вибором напрямку і постановка задачі досліджень зосереджена на одному із векторів, а саме валоризації відходів / продуктів перероблювання плодово-ягідних культур для вирішення народно-господарчої проблеми отримання інгібіторів корозії у галузі хімічного опору матеріалів та захисту металів від корозії.

Висновки, вибір напрямку і постановка задачі досліджень. Критичний аналіз світових та вітчизняних досліджень свідчить, що не дивлячись на значні досягнення в галузі інгібіторного захисту металів від корозії, великої кількості праці з оцінки протикорозійної активності екстрактів рослинної сировини у різних корозійних середовищах, потенціал валоризації відходів рослинної сировини/продуктів їх перероблення використовується не повністю. Тому, використання відходів рослинної сировини як джерела органічних сполук для створення засобів протикорозійного захисту одночасно вирішує декілька проблем, по-перше, відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року сприяє впровадженню системного підходу до поводження з відходами

на державному та регіональному рівні, збільшенню обсягу їх повторного використання в процесі створення нових продуктів, а по-друге сприяє розвитку концепції екологізації та впровадження “зелених” технологій/“зеленої хімії” у секторі хімічного опору матеріалів та захисту металів від корозії в Україні та у Світі відповідно до стратегії сталого розвитку до 2030 року. З урахуванням галузевого спрямування сільськогосподарського виробництва України та виробничих потужностей валоризація продуктів перероблювання винограду, персика, абрикосу та томату є актуальним питанням для України. Аналіз літературних даних показує, що багатокомпонентний склад рослинних відходів / продуктів перероблювання, що містить як леткі сполуки, так і з більшою молекулярною масою при цілеспрямованому підборі типу сировини, системи розчинників/типу екстракції може стати основою для отримання високоефективних інгібіторів корозії комплексної дії в різних умовах протікання корозійних процесів, а особливо як в корозійно-агресивних водних, так і атмосферному середовищах.

На сьогодні існують одиничні дослідження з оцінки комплексної дії застосування екстрактів в різних корозійних водних середовищах (нейтральних, лужних, кислих), і жодних досліджень щодо успішного застосування як інгібіторів атмосферної корозії при нанесенні із газової фази на поверхню металу та в корозійних водних середовищах. В основу розробки таких інгібіторів корозії повинно бути покладено концептуальний підхід використання системи екстрагентів для отримання збалансованого складу рослинних екстрактів комплексної інгібуючої дії які здатні формувати захисні плівки та забезпечувати інгібування процесів корозії як із газопарової фази, так і при контактному нанесенні із водно-сольових розчинів. Узагальнення наведених в літературних джерелах експериментальних даних показує, що механізм інгібувальної дії рослинних екстрактів в корозійно-агресивному водному середовищі “спрощується” до фізичної або хімічної адсорбції індивідуальних органічних

сполук на поверхні металу / формування бар'єрної плівки або до утворення менш розчинних комплексних сполук, сформованих під час взаємодії катіонів Fe^{2+} з органічними сполуками, що впливають на парціальні реакції корозійного процесу. Однак доволі очевидним є факт, що рослинні екстракти є багатокомпонентною системою і механізм формування захисних плівок обумовлений не лише адсорбцією індивідуальних сполук, а включає складні фізико-хімічні процеси взаємодії сполук між собою, формування нових сполук, адуктів взаємодії тощо.

Тому розвиток та поглиблення сучасних наукових уявлень щодо механізму протикорозійної дії та закономірностей формування на поверхні сталі захисних плівок рослинними екстрактами у корозійно-агресивному водному середовищі є важливим науковим питанням. Що стосується механізму протикорозійної дії летких інгібіторів атмосферної корозії сталі, а особливо при використанні в якості останніх рослинних екстрактів, систематизації наукових досліджень немає, що обумовлено складністю встановлення саме летких сполук рослинних екстрактів, процесу переходу летких сполук в парогазовий стан та динаміки формування захисної плівки, і робить цей вектор досліджень актуальним для розвитку теорії дії і практики використання рослинних екстрактів як летких інгібіторів атмосферної корозії. Перспективним направленням є створення комбінаційних сумішей на основі рослинних екстрактів із компонентами-синергістами які є більш ефективними при інгібуванні корозійних процесів у різних корозійних середовищах. Доцільно використовувати добавки, що здатні до хімічної взаємодії з окисненою поверхнею металу, схильних до формування щільно упакованого шару, що сприяли б зниженню розчинності захисного шару, збільшенню захисного ефекту. Використання таких інгібіторів корозії може стати основою створення нових засобів протикорозійного захисту комплексної дії.

Результати досліджень даного розділу наведено у роботах [350, 352, 353].

Розділ 2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Характеристика матеріалів та сировини

2.1.1 Матеріали та модельні середовища

В роботі проведені дослідження на марках конструкційних вуглецевих сталей та кольорових металів, загального призначення. Конструкційні сталі марок Ст20, Ст3, КПО8 широко застосовуються у різних галузях промисловості для виготовлення цілого ряду металовиробів, листовий, сортовий прокат, і в тому числі фасонних, кованих виробів і металевих напівфабрикатів. Хімічний склад досліджуваних сталей представлений в таблиці 2.1. Прискорені та натурні корозійні дослідження проводили на зразках листової сталі марки Ст3/Ст 20/КПО8, мідь загального призначення (М2) з вмістом кисню до 0,08 %, латуні (Л-62 з вмістом Cu-62,0-65,0 %) розміром 50×20×1,5, товщиною (1,5 мм × 0,3 мм), прямокутної форми. Для електрохімічних досліджень мідні прутки - d-0,5 см за ДСТУ ГОСТ 1535:2006.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад досліджуваних сталей

Марка сталі	Вміст елементів, мас.%							
	C	Si	Mn	Cu	Ni	P	Cr	S
Ст3	0,22	0,3	0,65	0,30	0,30	0,04	0,31	0,05
Ст20	0,24	0,37	0,65	0,3	0,3	0,035	0,25	0,04
КПО8	0,08	≤0,03	0.25- 0.50	≤0,30	≤0,035	≤0,030	≤0,10	≤0,30

Поверхню металевих зразків перед випробуваннями шліфували наждаковим папером різної зернистості, промивали ацетоном, дистильованою водою, висушували до постійної маси та витримували в ексікаторі над CaCl₂ протягом 24 годин та зважували з точністю до 0,0001 г. Випробування проводили на п'яти зразках від кожного досліджуваного варіанту.

2.1.2 Характеристика рослинної сировини та екстракція суміші природних органічних сполук

Об'єктом для дослідження було обрано відходи переробки плодово-ягідних культур: ягід винограду, абрикосу, персика, томату та суміш відходів виробництва харчових продуктів та напоїв/або відходів їх перероблення. Жоми плодово-ягідних культур отримано після прямого віджиму сировини. Сировина надана підприємствами харчових виробництв ВАТ «ВІННІФРУТ», ТОВ «Сандора», ТОВ «Чумак», ТОВ «АГРО 2000». Сировину перед екстракцією сушили при температурі 35 °С протягом 2 годин до постійної температури. Для проведення екстракції суміші органічних сполук використовували екстрагенти, що наведені у таблиці 2.2 та їх водні суміші. Для порівняльної характеристики використані новітні «зелені» типи розчинників — низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР-1 — бетаїн-молочна кислота, НЕР-2— пролін-молочна кислота, НЕР-3— холін хлорид – 1,2-пропандіол, НЕР-4 — холін хлорид-молочна кислота). Для визначення оптимальних параметрів складу системи екстрагенту екстракцію у лабораторних умовах проводили мацерацією протягом 8 годин за $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2.1 а).

Таблиця 2.2 – Фізико-хімічні характеристики розчинників

Розчинник	Полярність	Індекс полярності (П)
Ізопропанол	0,654	3,9
Етилацетат	0,228	4,4
Метанол	0,762	5,1
Ацетон	0,355	5,1
Етанол	0,654	5,2
Дистильована вода	1,0	10,2

Для інтенсифікації процесу екстракції використана УЗ обробка (27~30 кГц, інтенсивністю 6 Вт/см²) системи сировина/розчинник (рис. 2.1 б), в деяких дослідженнях використовувалась УЗ-баня, параметри УЗ обробки були близькими. Оптимізацію трикомпонентного складу системи екстрагенту проведено методом симплекс-градкового планування Шеффе з побудовою концентраційних трикутників (STATGRAPHICS), як функція відгуку використовували кількісний вміст суми поліфенольних сполук, суми летких сполук (визначеної за результатами ГХ-МС) та встановлення залежності “склад-протикорозійна ефективність” у нейтральних водних та повітряних середовищах.

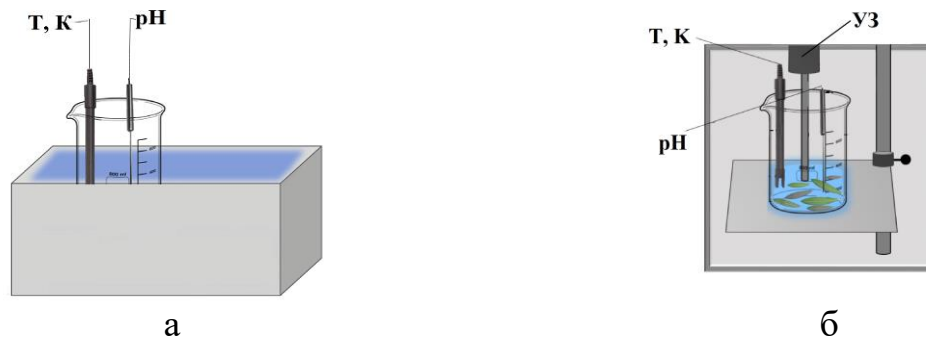


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення способу екстракції сировини:

а – мацерація при термостатуванні за 25 °С (Т – температура, рН),

б – при УЗ-обробці в процесі екстракції.

Середні точки на кожній стороні представлені перестановками бінарних сумішей (1/2:1/2:0; 1/2:0:1/2; 0:1/2:1/2), а центральна точка представляє потрійна суміш (1:1:1). Цей дизайн іноді доповнений внутрішніми точками (осьовими точками), що представляють 2/3 одного з розчинників і 1/6 інших - осьова конструкція Simplex. Після визначення оптимального складу системи екстрагентів інтенсифікацію процесу екстракції проводили при впливі ультразвукової обробки (ультразвукова ванна, 30–40 хв.). Екстракт декантували та фільтрували за допомогою паперового фільтру, зберігали у закритій ємності.

2.2 Корозійні випробування

2.2.1 Дослідження ефективності дії інгібіторів при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температурі без та з періодичною конденсацією води на зразках

Рекомендовано відповідно до ДСТУ EN 60529:2018 два методи випробувань, що відповідають умовам зберігання та транспортування: оцінка ефективності захисту в умовах, що імітують реальні умови зберігання та транспортування законсервованих виробів при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температури без (I) та з періодичною конденсацією води на зразках (II) (табл. 2.3).

(I) Суть методу полягає у витримці зразків протягом встановленого часу в умовах підвищеної відносної вологості повітря і температури без конденсації води на зразках. Для досліджень використовували два режими випробувань, що моделюють умови зберігання металовиробів при використанні ЛІАК, а саме помірний, холодний макрокліматичні райони (I) та тропічний мікрокліматичний район (II). Оцінку захисної здатності інгібіторів проводили за площею корозійного ураження на поверхні металічних зразків за десятибальною шкалою та масометричним методом.

(II) Метод полягає у експозиції зразків протягом встановленого часу у умовах підвищеної відносної вологості повітря і температури з періодичною конденсацією води на зразках та рекомендовано відповідно до ТМ 0208-2018-SG. Прискорення корозійного процесу відбувається внаслідок підвищення відносної вологості повітря і температури з періодичною (циклічною) конденсацією води (герметична ємність об'ємом 200–500 мл, з термостійкого скла). В посудину було розміщено утримувач зразків металів з ізоляційного матеріалу. Для досліджень металеві зразки розміщували вертикально в герметичній посудині, що містила ємність (бюкс) з інгібітором (1 мл) на певну кількість годин (від 24 до 96 годин) для формування захисної плівки.

Таблиця 2.3 – Режими для імітування умов зберігання в умовах підвищених відносної вологості повітря і температури без конденсації вологи

Режим випробувань	Умови зберігання	Режими випробувань	
		Температура повітря в камері, °С	Відносна вологість у камері, %
I	Помірний, холодний макрокліматичний район	40	95
II	Тропічний мікрокліматичний район	55	95

Після цього в герметичну посудину додавали 15 см³ дистильованої води, герметично закривали і розміщували в термокамері, в якій підтримували режим періодичної конденсації вологи (1 цикл випробувань складав: 8 годин при температурі 40 °С і 16 годин — при температурі 25 °С). Випробування є циклічними з безперервним дотриманням циклів тривалістю 24 години кожен. Загальну тривалість випробувань (кількість циклів) встановлювали відповідно вимогам, згідно яких час експерименту повинен бути не менше потрібного для ураження корозією від 2–5% площі поверхні, незахищеної інгібітором. Загальна тривалість випробувань складала 21, 30, 60 діб для умов розміщення металевих зразків в замкненому об'ємі з ЛІАК.

При проведенні прискорених корозійних випробувань металевих зразків для створення періодичної конденсації вологи були використані розчини з різною агресивністю/мінералізацією, які відповідають умовам транспортування та зберігання металовиробів. Для створення конденсації вологи було використано:

- 1) дистильовану воду;
- 2) водний розчин складу: 30 мг/дм³ натрію хлорид та 50 мг/дм³ натрію сульфат, що передбачено методами оцінки для засобів тимчасового протикорозійного захисту;
- 3) водний розчин 0,5 М натрію сульфату;
- 4) водний розчин 0,1 г/дм³ NaCl, 0,1 г/дм³ NaHCO₃, 0,1 г/дм³ Na₂SO₄;
- 5) розчин натрію хлориду 3 % який вибраний як найбільш агресивне нейтральне середовище для дослідження ефективності ЛІАК при зберіганні та

транспортуванні в умовах морської атмосфери згідно умов 5, 6, 8, 9 (ДСТУ EN 60529:2018).

Для дослідження впливу вологості (H) за тиском насиченої водяної пари в якості робочих розчинів для створення атмосфери з різною вологістю було використано насичені водні розчини NH_4NO_3 ($H = 43,4\text{--}52,5\%$), NaNO_3 ($H = 67,3\text{--}70,1\%$), KNO_3 ($H = 85,5\text{--}87,9\%$), K_2SO_4 ($H = 95,7\text{--}95,8\%$) та дистильовану воду ($H = 100\%$) при температурі $40\text{--}50$ °С. При всіх вище зазначених способах оцінки інгібувальної дії процес нанесення/формування плівки проводи шляхом витримки у закритій ємності протягом 12-96 годин. Після досліду зразки промивали водогінною водою, продукти корозії знімали механічно, а саме еластичною губкою. Потім зразки промивали у дистильованій воді, висушували за допомогою фільтрувального паперу. Більш стійкі продукти корозії, які утворилися в процесі випробувань на зразках металу, видаляли, піддаючи їх легкому травленню у розчині хлоридної кислоти з інгібітором, після чого промивали водою для видалення кислоти і чистили м'якою щіткою. Зразки витримували не менше 12 годин в ексікаторі над хлористим кальцієм, зважували на аналітичних терезах до та після досліду. Швидкість корозії визначали масометрично, за результатами прискорених корозійних досліджень розраховували масовий показник швидкості корозії за формулою (2.1):

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (2.1)$$

де Δm – втрата маси зразка впродовж випробувань, г; S - робоча площа поверхні зразка, см^2 ; τ - термін експозиції, год.

Ефективність дії інгібіторів оцінювали за величинами коефіцієнтів гальмування корозії (γ) та ступеню захисту (Z , %) від корозії, які розраховували за формулами (2.2) та (2.3):

$$\gamma = \frac{K_0}{K_{\text{інг}}}, \quad (2.2)$$

де K_0 – визначена масометрично швидкість корозії металевих зразків без використання інгібітору, г/м²год; $K_{інг}$ – визначена масометрично швидкість корозії зразків при використанні інгібітору, г/м²год.

$$Z = \frac{K_0 - K_{інг}}{K_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Взаємний вплив компонентів на гальмування корозії сумішшю оцінювали за допомогою коефіцієнту синергізму K_c , який дорівнює:

$$K_c = \frac{\gamma_{см}}{\gamma_1 \times \gamma_2} \quad (2.4)$$

де $\gamma_{см}$ – коефіцієнт гальмування швидкості корозії для суміші; γ_1, γ_2 – коефіцієнт гальмування швидкості корозії окремо взятими компонентами суміші (композиції). За результат випробування приймали середньоарифметичне значення результатів трьох/шести паралельних випробувань.

Ефект захисної післядії досліджували гравіметричним методом при періодичній конденсації вологи відповідно до методики наведеної в п. 2.2.1 або за оцінкою корозивної тривкості середовища методом поляризаційного опору.

2.2.2 Лабораторні випробування інгібіторів для оцінки ефективності захисту металів від корозії у водних середовищах

Випробування інгібіторів для оцінки ефективності захисту металів та сплавів від корозії у водних системах із рН, близьким до нейтрального проводили відповідно до ДСТУ 3895-99. При визначенні ступеня універсальності інгібітору піддають випробуванням в дистильованій, водопровідній воді, в модельних розчинах, що представлені у таблиці 2.4 та у технологічній рідині, наданій підприємствами. Оцінка захисної здатності інгібіторів проводилась за результатами, отриманими при випробуванні їх двома методами: випробування у статичних умовах та випробування у динамічних умовах. Метод випробування

інгібіторів у статичних умовах проводили шляхом витримування (експонування) зразків протягом встановленого часу у модельних водно-солевих розчинах чи технологічних рідинах.

Таблиця 2.4 – Склади модельних водно-солевих розчинів

№ Розчину	Масова концентрація, мг/дм ³ , компоненту					
	NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂
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	-		

Випробування проводили у комірці зі скла об'ємом 500 мл. Підготовлені зразки закріплювали у вертикальному положенні. Тривалість корозійних випробувань проводилась до встановлення постійної швидкості корозії, але не менше ніж 30 діб. Визначення захисної здатності інгібіторів проводили при 25 °С також оцінку захисної здатності інгібіторів проводили при підвищених температурах в діапазоні за 25–50 °С. Оптимальну захисну концентрацію інгібіторів визначали дослідним шляхом. Після закінчення випробувань проводили візуальну оцінку за ДСТУ 3895-99. Ефективність протикорозійного захисту оцінювали за показниками: швидкістю корозії (K_m^- , г/м²×год), коефіцієнтом гальмування (γ) та ступеню захисту ($Z, \%$) які розраховували за результатами масометрії. Метод випробування інгібіторів у динамічних умовах, зразок витримували у водному розчині в умовах руху рідини щодо зразка (швидкість потоку 0,2–0,3 м/с). Для проведення динамічних випробувань застосовували циркуляційну лабораторну установки (рис. 2.2). Концентрацію інгібіторів виражали у мл на літр (мл/л)/ або ppm (parts per million).

2.3 Електрохімічні дослідження

Поляризаційні вимірювання проводили з використанням потенціостата PG Stat 500 N в потенціодинамічному режимі. Дослідження здійснювали в трьохелектродній електрохімічній комірці (об'єм робочого розчину 60 мл), що складався з робочого електроду із сталі Ст 3 циліндричної форми з площею $0,385 \text{ см}^2$, запресованого у тефлон, електроду порівняння — насиченого сульфатно-закисного або хлорсрібного, який було підведено до досліджуваного електроду електролітичним містком та, допоміжного електроду — платинового. Анодна або катодна поляризація електроду проводилась зі швидкістю 2 мВ/с . Значення потенціалів переводили на нормальну водневу шкалу. Значення потенціалу задавали від безструмового потенціалу із заданим кроком в анодну і катодну області. Результати представлені у вигляді графіку залежності потенціалу ($E \text{ н.в.е.}, V$) від логарифму густини струму ($\log i, A/\text{см}^2$). Робочий електрод перед дослідженнями механічно полірували і знежирювали етиловим спиртом та витримували у ексікаторі протягом 24 годин. Перед поляризаційними вимірюваннями визначали безструмовий потенціал, шляхом витримували у відповідних розчинах протягом 15–30 хвилин. Вольтамперні дослідження проводили в модельному електролітах, що зазначені у розділі 2.2. Електрохімічні дослідження проводили для оцінки інгібіторів як летких інгібіторів атмосферної корозії та інгібіторів для водних систем, тому методика дослідження відрізнялась.

Відповідно до «ЄСЗКС. Засоби тимчасового антикорозійного захисту. Методи визначення захисної здатності» встановлено електрохімічний метод дослідження для порівняльної експрес-оцінки та попередньої якісної оцінки засобів тимчасового протикорозійного захисту (ЛІАК). При оцінці інгібувальної дії інгібіторів як летких інгібіторів корозії сталі спочатку електрод розміщували в комірку із інгібітором де протягом 24–72 годин відбувалось формування плівки, а потім переміщували в електроліт, що моделює умови атмосферної корозії (30 мг/дм^3 натрію хлорид та 50 мг/дм^3 натрію сульфат). Такий підхід дозволяє

характеризувати леткість, адсорбційні властивості та протикорозійну дію інгібіторів. При електрохімічних вимірюваннях електрод вертикально розміщували у поверхневому шарі робочого розчину при зануренні приблизно на 1–2 мм в об'єм, що дозволяє більш точно змоделювати умови атмосферної корозії металу, що протікають у тонких шарах електроліту. При вимірюваннях використовувався спеціально виготовлений капіляр для електроду порівняння, що був підведений до поверхні робочого електроду.

Для оцінки ефективності дії вже сформованої захисної плівки електрохімічним методом дослідження на електроді після 72 годин формування плівки створювали циклічні умови (5–10 циклів) підвищених значень постійної вологості повітря і температури з періодичною конденсацією вологи на зразках (1 цикл випробувань складав: 8 годин при 40 °С і 16 годин — при 25 °С). Після чого електрод переносили до розчину електроліту, що моделює умови атмосферної корозії та знімали вольтамперні криві.

Для визначення впливу інгібітору на кінетику протікання парціальних анодних і катодних поляризаційних кривих електрохімічні відмірювання проводили при занурюванні зразка після підготовки поверхні у один із робочих розчинів, що зазначено у таблиці 2.2 до якого було введено інгібітор (у певній концентрації) і далі в залежності від мети дослідження витримували протягом 5-72, 288 години у розчині, після чого проводилась анодна або катодна поляризація електроду зі швидкістю 2 мВ/с. При поляризаційних вимірюваннях ефективність дії інгібіторів оцінювали за величинами коефіцієнтів гальмування анодного та катодного (γ_a) корозійних процесів (γ_k) при обраних потенціалах, які розраховували за формулами (2.5)

$$\gamma = \frac{i_0}{i_{инг}}, \quad (2.5)$$

де i_0 – щільність струму на сталі (при певному потенціалі на отриманих анодних (γ_a) або катодних (γ_k) поляризаційних кривих) без використання інгібітору; i_{inz} щільність струму на сталі (при певному потенціалі на отриманих анодних або катодних поляризаційних кривих) при використанні інгібітору.

Протикорозійну тривкість плівок, сформованих на поверхні металу, та кінетику їх формування у часі, оцінювали електрохімічним методом поляризаційного опору з двома типами давачів: для випадку корозії в умовах конденсації вологи/ на поверхні металу (атмосферна корозія) та другим типом із циліндричними електродами для корозійних досліджень у об'ємі розчину. У другому випадку при оцінці інгібувальної дії у водних середовищах електрохімічні відмірювання проводили відповідно до рекомендацій ДСТУ 3895-99. При вимірюванні поляризаційного опору (R_p , Ом)/миттєвої швидкості корозії (I_p , мм/рік) використовували індикатор поляризаційного опору Р-5126. Прилад автоматично перераховував вимірюване значення поляризаційного опору швидкість корозії, діапазон вимірювання корозійності середовища 0,0006–50 мм/рік. Коефіцієнт гальмування корозії розраховують за формулою 2.2.

2.4 Оцінка інгібітору на фунгіцидність.

Протикорозійна ефективність ІК досліджена у складі інгібітованого паперу, ефективність дії порівняно із пакувальним протикорозійним папером УНИ 22-80. Для отриманого інгібованого паперу проведено аналіз фізико-механічних властивостей та оцінка стійкості відносно впливу пліснявих грибів (фунгіцидність). Проведені випробовування паперу, обробленого інгібітором корозії, в стандартизованих умовах (температура 26 ± 20 °С), повітряне середовище з вологістю 85% в стерильних чашках Петрі на двох лабораторних культурах пліснявих грибків *Aspergillus niger* та *Penicillium chrysogenum*. Суспензію спор грибів у суміші фізіологічного розчину та середовища Чапека (1:1) одержали з 10-добових культур грибів, культивованих на картопляному

агарі. Суспензію спор наносили на досліджені зразки за допомогою стерильної піпетки. В якості контролю використали папір, не оброблений інгібітором. Дослід закладено в стерильних чашках Петрі без поживного середовища. Зволоження проводили дистильованою водою.

2.5 Мікроскопічні дослідження

Морфологію поверхні зразків металу без плівки та після її формування в корозивному розчині із водного середовища або леткими сполуками вивчали на електронному мікроскопі FEIE-SEM XL 30 (детектування вторинних електронів) та атомно-силовому NT-MDT Solver P47-PRO (Франція, м. Мілуз), SEM JSM-6490 інституту геологічних наук НАН України.

2.6 Вивчення компонентного складу рослинних екстрактів

2.6.1 ІЧ-спектральні дослідження

Реєстрацію ІЧ-спектрів здійснювали на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Jasco FT/IR-4000. Умови дослідження наступні: діапазон реєстрації спектра — 4000–400 cm^{-1} ; роздільна здатність — 4 cm^{-1} ; кількість сканів — автоматично; швидкість сканування — 1 мм/с; режим сканування — у прохідному світлі; детектор — TGS. Реєстрацію ІЧ-спектрів віддзеркалення попередньо обробленого інгібіторами корозії проводили за допомогою ІЧ-Фур'є-спектрометру фірми Perkin Elmer в діапазоні 4000–630 cm^{-1} , використовуючи приставку повного внутрішнього відбиття ППВВ.

2.6.2 Газовий та рідинний хромато-мас-спектральні методи аналізу

Компонентний склад рослинних екстрактів вивчали методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі "FINIGAN FOCUS" з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Умови хроматографування: капілярна кварцова колонка HP-5MS з діаметром 0,25 мм і довжиною 30 м,

товщина плівки фази 0,25 мкм. Газ-носії — гелій, потік газу-носія в колонці 1,2 мл/хв. Режим Spleet з діленням потоку 1:10. Температура інжектора 250 °С, температура інтерфейсу MSD-280 °С, температура термостату хроматографа програмована: початкова температура — 50 °С з утриманням 0,5 хв., далі зі швидкістю 25 °С/хв. до 125 °С; далі зі швидкістю 10 °С/хв. до 255 °С; далі зі швидкістю 25 °С/хв. до 300 °С з утриманням протягом 10 хв. Іонізація електронним ударом з енергією електронів 70 еВ. Режим роботи MSD: повне сканування іонів від 29 до 450 атомних мас (режим SCAN). Ідентифікували компоненти, зіставляючи час утримання піків на хроматограмі і повних мас-спектрів окремих компонентів з відповідними результатами для чистих сполук у бібліотеці мас-спектрів “NIST-5” та також з використанням лінійних індексів утримання. Відносний кількісний вміст компонентів розраховували методом внутрішньої нормалізації площ піків без коригувальних коефіцієнтів чутливості. Встановлення кількісного вмісту сполук, проводили газовим хромато-мас-спектральним методом, при кількісному визначенні за зовнішнім стандартом.

Аналіз екстрактів був проведений за допомогою методу рідинної хроматографії- мас-спектрометрії (PX-МС). Спектрометр Finnigan MAT (SanJose, CA, USA) Spectra System P4000 з діодним детектором UV6000LP. Дослідження було проведено на рідинній колонці 4 мкм з картриджем RP-18, 125×2 мм при постійній температурі 40 °С. Аналіз проводили з використанням іонізаційного розпилення в електричному полі (ESI) у режимі позитивних та негативних іонів, з встановленим значенням 12 і 50 еВ, напруга джерела 4,9 кВ, напруга детектора 650 В і температура зонда 400 °С. Елюент А та елюент В склалися з 2,5% розчину оцтової кислоти та метанолу відповідно. Швидкість потоку 0,33 мл/хв, програма елюювання: 0–5 хв, 0% В; 5–30 хв, 100% В; 30–35 хв, 100% В.

2.6.3 Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) з діод-матричним детектором

Ідентифікацію та кількісну оцінку поліфенольних сполук отримували за допомогою ВЕРХ. Аналіз проводили в системі ВЕРХ для виявлення діодного масиву ВЕРХ (DAD) Agilent 2100 з використанням колонки Zorbax Eclipse C18 (4,6 × 100 мм, 3,5 мкм). Зразки елюювали за допомогою лінійного градієнта концентрації з води, що містить 1 % оцтової кислоти (розчинник А), до 100 % ацетонітрилу (розчинник В). Умови елюювання: 0–15 хв, В від 8% до 30% (5 хв.); 22–35 хв., В від 30% до 70% (10 хв.); і 35–40 хв., В від 70% до 8%. Вводили об'єм 20 мкл і зразки аналізували в трьох примірниках. Спектри UV-Vis отримували від 190 до 600 нм. Спектри реєстрували за допомогою LC-системи Agilent 1290 Infinity, оснащеної потрійним квадруполом Agilent 6470A, використовуючи описані вище умови поділу. Мас-спектрометр, який працював у режимах негативної та позитивної іонізації, і спектри реєстрували від m/z 50 до 1000. Ідентичність поліфенолів було встановлено за допомогою даних аналізу діод-матричного детектору (DAD) та мас-спектрів (MS), шляхом порівняння та часу їх утримання, UV-Vis та мас-спектрів. Ідентичність деяких сполук підтверджена за допомогою автентичних стандартів. Хроматограми отримували при 254 і 310 нм, а дані аналізували за допомогою програмного забезпечення Chromeleon.

2.6.4 Твердофазна мікроекстракція з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією

Твердофазна мікроекстракція з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією бала використана для встановлення саме летких сполук рослинних екстрактів та кінетики їх переходу у газову фазу (рис. 2.2). Основний принцип методу полягає в тому, що аналіти екстрагуються з парової фази в фазу сорбента з подальшим визначенням газовою хроматографією з мас-спектрометричним детектором.

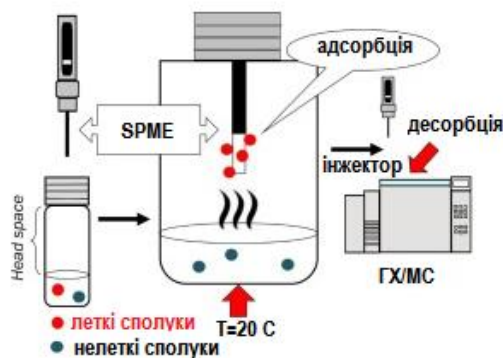


Рисунок 2.2 – Принципова схема твердофазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією.

Волокно SPME з абсорбованими/адсорбованими леткими сполуками вводили в інжекційний порт системи газового хроматографа Agilent Technologies 6890N, і сполуки десорбували протягом 6 хв. при 250 °C. (капілярна кварцова колонка 30 м × 0,25 мм; BP-20 (Німеччина) сполучена з квадрупольним мас-селективним детектором Agilent 5975. Хроматографічний протокол для відділення перед аналізом MS: початкова температура 35 °C з утриманням протягом 2 хв., далі зі швидкістю 2,5 °C хв⁻¹ до 220 °C з 5-хвилинним утриманням при цій кінцевій температурі, загальна тривалість — 77 хв. Потік колонки підтримували постійним на рівні 1 мл хв.⁻¹, використовуюючи гелій (Helium N60, Air Liquide) як газ-носій. Порт ін'єкції підтримували при 250 °C. Для системи 5975MS робочі температури квадрупольного і іонізаційного джерела становили 150 і 230 °C, відповідно. Мас-спектри реєстрували при енергії іонізації: 70 еВ, а струм іонізації — 10 мкА, режим сканування (30–300 m/z). Ідентифікацію сполук здійснювали шляхом інтерпретації спектрів і відповідності з Agilent MS ChemStation Software (Palo Alto, CA, США) або доступними стандартними зразками та бібліотекою мас-спектра NIST05 з порогом подібності > 80%. Серію C₈–C₂₀ n-алканів аналізували з використанням тієї ж методології для встановлення індексів утримання та підтвердження ідентичності сполук шляхом порівняння з літературою.

2.6.5 Визначення загальної суми фенольних сполук, загального вмісту флавоноїдів, загального вмісту терпенових сполук спектрофотометричним методом

Концентрацію фенольних (поліфенольних) сполук в екстракті визначали за спектрофотометричним методом Фоліна-Чокальтеу. До аліквоти 100 мкл екстракту зразка (100 мг/мл) додавали 3,1 мл дистильованої води. До цього додавали 0,2 мл реагенту Фоліна-Чокальтеу і витримували протягом 6 хвилин. Після цього додавали 0,6 мл 20% бікарбонату натрію та інкубували протягом 1 години при кімнатній температурі, щоб спостерігати утворення насиченого синього кольору та вимірювали поглинання при 760 нм за допомогою ультрафіолетового спектрометра (спектрофотометр UV-5800PC, FRU, Китай). Моногідрат галової кислоти використовували як стандарт для калібрувальної кривої ($y = -0,0032 + 0,0052x$, $r^2 = 0,99$). Всі кінцеві значення виражали у міліграмах еквівалента галової кислоти на 100 грам екстракту (мг ГКЕ/100 г). Як розчин порівняння використовують розчин, який складається з 20 мкл 70% метанолу, 1,58 мл води очищеної та 100 мкл реактиву Фоліна-Чокальтеу та 300 мкл розчину Na_2CO_3 в воді. При загальному визначенні вмісту флавоноїдів (ЗВФ/ТФС) 0,5 мл 100 мг/мл приготованого екстракту додавали до 0,1 мл 10% хлориду алюмінію, 0,1 мл 1 М ацетату калію та 4,3 мл дистильованої води, після інкубували при температурі $303 \pm 1\text{K}$ протягом 30 хвилин, та вимірювали поглинання при 415 нм. Остаточні значення виражали в міліграмах кверцетинового еквівалента на 100 грам екстракту (мг КВ/100г) ($y = 0,0048 + 0,0004x$, $r^2 = 0,99$).

2.6.6 Визначення антиоксидантних/антирадикальних властивостей рослинних екстрактів

Антирадикальну активність визначали з використанням радикалу ДПФГ (2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозил) та катіон-радикала АБТС (2,2'-азино-біс-(3-

етилбензтіазолін-6-сульфоїкислоти) які є стабільними вільними радикалами. Делокалізація на молекулі ДПФГ визначається наявністю фіолетового кольору з зоною поглинання з максимумом близько 520 нм. Коли ДПФГ реагує з донором водню, утворюється зменшена (молекулярна) форма (ДПФГ), що супроводжується зникненням фіолетового кольору. Тому зменшення абсорбції лінійно залежить від концентрації антиоксиданту. Різні концентрації досліджуваного екстракту додавали до метанольного розчину ДПФГ (100 мкМ). Суміш інкубували в темряві при кімнатній температурі, а поглинання розчину вимірювали при $\lambda = 517$ нм до (A_{control}) і 30 хв. після додавання екстракту (A_{sample}). Експеримент повторювали тричі. Бутилгідрокситолуол (ВНТ) використовували як позитивний контроль. ДПФГ радикальна активність (%) = $(A_{\text{control}} - A_{\text{sample}} / A_{\text{control}}) \times 100$. Зменшення абсорбції розчину ДПФГ вказує на збільшення активності очищення радикалів ДПФГ.

При оцінці поглинальної активності катіон-радикалу АБТС основний розчин готували шляхом додавання 10 мл 7,4 мМ розчину АБТС до 10 мл 2,6 мМ $K_2S_2O_8$ і залишали при кімнатній температурі в темряві протягом 15 годин. Робочий розчин готували шляхом розведення 1 мл основного розчину приблизно у 60 мл етанолу, щоб отримати значення поглинання $1,1 \pm 0,02$ при 734 нм. Екстракт розчиняли в етанолі з різними концентраціями після чого змішували з 3 мл реагенту та вимірювали A_{abs} АБТС при $\lambda = 734$ нм (A_{control}) і через 60 хвилин після додавання екстракту (A_{sample}). Тролокс (6-гідрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбонова кислота) використовували як позитивний контроль. Активність очищення розраховували, використовуючи таке рівняння що наведено вище для ДПФГ.

Визначення антиоксидантної активності фосфомолібденовим методом. В основу методу покладено відновлення $Mo(VI)$ до $Mo(V)$ екстрактом і, як наслідок, утворення комплексу фосфату синьо-зеленого забарвлення. Співвідношення екстракту до реагенту становить 1:10, змішували 0,5 мл екстракту/або аскорбінову кислоти із 5 мл фосфомолібденового реактиву (0,6 М сірчаної кислоти, 4 мМ

амоній молібдату та 28 мМ натрій фосфату). Розчин порівняння містив 5 мл реагенту та 0,5 мл води. Всі ємності інкубували на водяній бані при $T = 80\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 90 хвилин. Вимірювали поглинання світла розчинів за довжини хвилі $\lambda = 695\text{ нм}$. Вивчення окисно-відновлювальних характеристик екстрактів методом зняття циклічних вольтамперних кривих. Поляризаційні криві знімали у розчинах рослинних екстрактів. При цьому додавали 2 % мас. перхлорату натрію для підвищення електропровідності та 28 % мас. ацетатного буферу такого складу: 18 % 0,2 М ацетату натрію та 82 % 0,2 М оцтової кислоти. Ацетатний буфер призначений для підтримки сталого значення рН. Зняття поляризаційних кривих проводили в трьохелектродній комірці. Робочим електродом був скловуглецевий електрод, а електрод порівняння — хлорсрібний, а допоміжний — платиновий електрод. Іонний контакт між насиченим розчином хлориду калію та досліджуваним розчином забезпечували через електрохімічний ключ. Всі три електроди підключалися до потенціостату. Для підтримки стандартної температури комірку розміщували на водяній бані. Поляризаційні криві отримували в потенціодинамічному режимі зі швидкістю сканування потенціалу 100 мВ/с в діапазонах $-1\text{...}+1\text{ В/ХСЕ}$ та $0\text{...}+1\text{ В/ХСЕ}$.

2.7 Квантово-хімічні розрахунки

Прогнозну оцінку реакційної здатності ряду органічних сполук проведено в програмному середовищі HyperChem на підставі розрахунків отриманих напівемпіричним методами оптимізації та моделювання молекул. Здійснено оптимізацію молекул органічних сполук на основі напівемпіричного методу з розширеним методом РМ3. Силові поля, які можуть використовуватися в HyperChem — це ММ + (на базі ММ2). Визначено індекси реакційної здатності на основі енергетичних та структурних параметрів молекул, одержаних квантово-хімічними розрахунками. Отримано локальні та реактивні параметри реакційної здатності органічних сполук (табл. 2.5). Оцінку адсорбційної активності

проводили за наступними індексами реакційної здатності отриманими: електронною густиною на граничних орбіталях, а саме $E_{ВЗМО}$ та $E_{НВМО}$, енергетичному зазорі молекулярних орбіталей, абсолютній електронегативності, жорсткість молекули, м'якості, що базуються на теорії функціональної щільності. Проведена прогнозна оцінка адсорбційної здатності із врахуванням електронні характеристики інгібітору і металу відповідно до підходу Е.А. Нечаєва та В.П. Купріна, а саме співставлення потенціалу іонізації молекули із «резонансним» потенціалом металу та оксиду металу. Чим ближче значення потенціалу іонізації молекули до I_p тим вища адсорбційна здатність. Здатністю захищати сталь від корозії володіють сполуки, що адсорбуються на ділянках з $I_p = 9,4-9,6$ еВ, 7,9 еВ. Здатність захищати мідь від корозії мають сполуки, які адсорбуються на поверхні з $I_p = 7,2; 7,9$ та 9,5 еВ. Резонансний потенціал 7,2 еВ відповідає адсорбції на чистій поверхні металу (міді), а значення 7,9–9,5 еВ відносяться до появи екстремумів, пов'язаних з максимальною адсорбцією молекул на поверхні оксидів. Існує низка способів сумісного використання методів квантової хімії та молекулярної динаміки для моделювання взаємодії органічних сполук із поверхнею металу. Тому в роботі методом молекулярної динаміки обчислено енергетичні параметри взаємодії сполук із поверхнею, а саме енергія адсорбційної взаємодії молекул інгібітора з Fe(110). Молекулярно-динамічний розрахунок виконувався для обраних індивідуальних сполук рослинних екстрактів та нових утворених сполук у кубічному боксі із сторонами $28,78 \text{ \AA} \times 40,84 \text{ \AA} \times 33,98 \text{ \AA}$, в оточенні молекул води (400 молекул води/1 молекулу інгібітора) до 1000 пс до температури 303 К.

РОЗДІЛ 3 ВИБІР РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ЕКСТРАКЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ

Основою тенденцією у розробці «зелених» інгібіторів корозії є концепція використання природних органічних сполук, що знаходиться у площині наукових досліджень хімії природних сполук (ХПС). Для формування наукових основ створення/розробки екологічно безпечних, новітніх інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук важливим є класифікації/поділ сполук в рослинній сировині за основними групами, що дасть змогу вже на далі на основі теоретичних та експериментальних досліджень за широким переліком основними представників провести кореляційний аналіз та прогнозу оцінку їх адсорбційної здатності та інгібувальної ефективності, оцінити корозійно-електрохімічну поведінку відносно сталі та кольорових металів у корозійно-агресивних водних і атмосферних середовищах, дослідити вплив розчинника на ефективність виділення основних (цільових) груп сполук із рослинної сировини та рекомендувати оптимальні параметри для їх екстракції (тип та полярність розчинника/суміші розчинників).

При розробці інгібіторів корозії на основі класичних/синтетичних органічних сполук використовують класифікацію органічних сполук, що побудована на принципі, згідно з яким фізичні та хімічні властивості органічної сполуки у першому наближенні визначаються двома основними критеріями — будовою вуглецевого скелета сполуки та її функціональними групами. Природні органічні сполуки відрізняються значною різноманітністю будови молекул і, хоча серед них зустрічаються прості структури з однією-двома функціональними групами, більшість з них несе кілька функціональних груп і має складну будову вуглецевого скелета. Тому ХПС характеризують як хімію поліфункціональних сполук. Відповідно до сучасних наукових досліджень провідних фахівців прийнято використовувати класифікації природних органічних сполук, що

базуються на даних про шляхи біосинтезу і хімічну будову природних речовин. Екстракції з рослинної сировини підлягають вторинні метаболіти рослин. Сучасний стан дослідження природних органічних сполук пропонує фундаментальну їх класифікацію (рис. 3.1), що запропонована німецьким ученим В. Каррером (з доповненнями, модифікацією), відповідно до якої умовно вторинні метаболіти рослин можна розділити на три хімічно відмінні групи: терпени, фенольні сполуки, N- та S - вмісні сполуки. Оскільки метою роботи є розробка інгібіторів корозії комплексної дії, що забезпечить ефективну інгібуючу дію сталі у корозійно агресивному повітряному та у водному середовищі металів, необхідно провести, по-перше, теоретичну прогностичну оцінку ефективності протикорозійної дії основних груп природних органічних сполук на основі їх індивідуальних найпоширеніших представників, по-друге - встановити кореляційну залежність із експериментальними даними корозійних випробувань визначеної ефективності дії в корозійно-агресивному повітряному та водних нейтральних середовищах.



Рисунок 3.1 – Класифікація природних органічних сполук за В. Каррером [311].

Превалювання тієї чи іншої групи сполук, залежить від типу сировини, класифікація якої базується на основі біосинтезу, та заведено розділяти на основні: плодово-ягідна, пряно-ароматична та лікарська рослинна сировина[312]. З врахуванням агропромислового комплексу України та відповідно до матеріалів, що представлені у літературному огляді доцільним є валоризації відходів /продуктів перероблювання плодово-ягідних культур, що генерують значні обсяги вторинних рослинних відходів/продуктів перероблювання. Зазначена сировина в


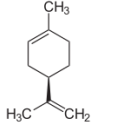
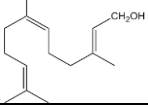
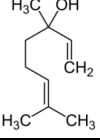
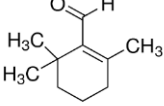
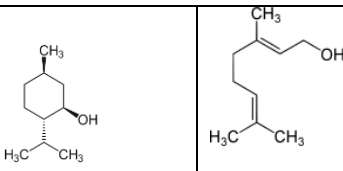
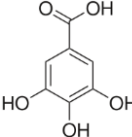
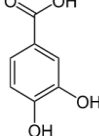
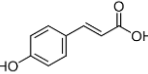
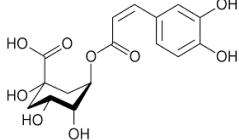
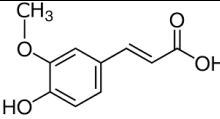
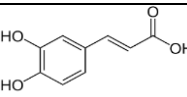
значній кількості містить два основних класи сполук: терпени та фенольні сполуки. Нітрогенвмісні сполуки та сульфуровмісні сполуки присутні у меншій кількості і відносяться до супутніх природних органічних сполук цих типів сировини. Тому при прогнозній оцінці адсорбційної здатності та визначенні захисних властивостей основних груп сполук на основі їх індивідуальних найпоширеніших представників увагу сфокусовано на терпенах та фенольних сполуках. Представники нітрогенвмісних сполук та сульфуровмісних сполук представлені у меншій кількості та різноманітністю основних представників.

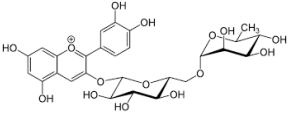
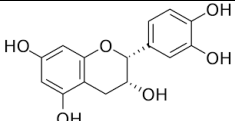
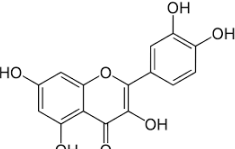
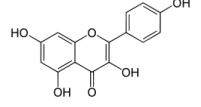
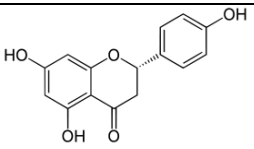
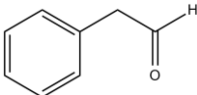
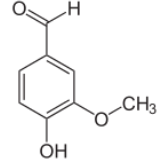
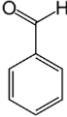
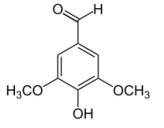
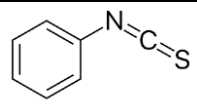
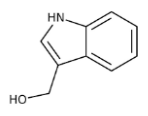
3.1 Прогнозна оцінка адсорбційної здатності та визначення інгібуючих властивостей основних груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини

Теоретичними квантово-хімічними та експериментальними методами дослідження проведено кореляційний аналіз та прогнозування інгібувальної дії природних органічних сполук відповідно до їх класифікації за групами вторинних метаболітів рослинної сировини. Велике розмаїття природних органічних сполук, ускладнює прогнозування їх адсорбційної та інгібувальної дії між собою, між тим, класифікація за групами вторинних метаболітів, та оцінка їх між собою та в межах однієї групи це новий вектор розвитку у сфері взаємозв'язку молекулярної будови хімічних сполук/групи сполук отриманих квантово-хімічними методами розрахунків з їх прогнозними адсорбційними/інгібувальними властивостями, що дозволяє теоретично спрогнозувати/оцінити захисні властивості «зелених» інгібіторів корозії. З метою обґрунтування вибору груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини, що підлягають вилученню, встановлено взаємозв'язок протикорозійної дії та електронних характеристик широкого переліку індивідуальних модельних сполук представників їх основних груп: терпенів, фенольних, нітрогенвмісних та сульфуровмісних сполук, що дозволяє прогнозувати їх ефективність (таблиця 3.1). Оцінка адсорбційної здатності та як

наслідок інгібуючої ефективності може бути оцінена в рамках різних концепцій та підходів, що були зазначені у розділі 1. Отримані дескриптори на основі квантово-хімічного моделювання: енергетичні параметри молекулярних орбіталей ($E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НВМО}}$) та розраховані на їх основі індекси реакційної здатності представлено у Додатку Б (Таблиця 1–2). Додатково проведено прогнозну оцінку адсорбційної заданості/інгібувальної спроможності сполук в рамках концепції зіставлення потенціалу іонізації молекули та «резонансного потенціалу» металу та його оксиду (Додаток Б). Застосування загальноприйнятих для індивідуальних сполук прогностичних параметрів оцінки адсорбційної здатності, як наслідок, їх інгібувальних властивостей не дозволяє однозначно прогнозувати інгібуючу ефективність рослинних екстрактів, що є суміщу органічних сполук. Як зазначалось у 1 розділі неодноразово обговорювалось питання про можливість використання антиоксидантної активності для прогнозування/порівняння ефективності інгібіторів корозії металів [234-239]. Антиоксидантна активність пов'язана із тими ж квантово-хімічно розрахованими дескрипторами та рівняннями, що і прогностична оцінка інгібувальної дії/протикорозійної дії органічних сполук. При цьому показано, що прогностичним показником антиоксидантної активності в основному виступає значення енергії ВЗМО молекули/потенціал іонізації сполуки. При спрощеному розгляді механізму антиоксидантної дії в основі лежить перенос електронів із гетероатомів молекул. Більш високе значення $E_{\text{ВЗМО}}$ молекули свідчить про його прогнозовано підвищені антиоксидантні властивості. Отже, як для протикорозійної дії органічних сполук, так і для їх антиоксидантної ефективності механізм дії на перших етапах базується на процесі переносі електронів з реакційних груп/формуванні зв'язку, а прогнозну ефективність антиоксидантної дії та протикорозійної дії можна здійснити за спільними квантово-хімічно розрахованими дескрипторами, що базуються на квантово-хімічно визначених енергетичних параметрах молекулярних орбіталей.

Таблиця 3.1 – Перелік досліджуваних індивідуальних сполук основних класів летких сполук рослинних екстрактів

Клас сполук	Представник	Структурна формула	
Терпени/терпеноїди	Монотерпенові феноли		
	Монотерпени C ₁₀		
	Сексвітерпен C ₁₅		
	Терпеноїдні спирти та інші	Ліналоол	
		β -циклоцитраль	
		Ментол/гераніол	
Фенольні сполуки та їх похідні	Фенольні кислоти	Галова кислота	
		Протокатехінова кислота	
		<i>p</i> -кумарова кислота	
		Хлорогенова кислота	
		Ферулова кислота	
		Кавова кислота	

	Флавоноїди	Антоціани /Антоціанидин	Мальвідин-3-О-глікозид Ціанідин-3-О-глікозид	
		Катехіни	катехін	
		Флаваноли	Кверцетин	
			Кемпферол	
		Флавоноли	Нарінгенін	
		Альдегіди	Насичені/ ароматичні альдегіди	Гексаналь
	2-фенілацетальдегід			
	Ванілін			
	Бензальдегід			
	Бузковий альдегід			
	Азот та сульфурвмісні сполуки			Глюкозінолати/ Ізотіоціанати Індоли
		Фенілізоціанат		
		Індол-3-карбініол		

Тому запропоновано використати показник антиоксидантної активності/здатності органічних сполук як прогностичного та порівняльного параметра інгібувальної дії для індивідуальних сполук, що відповідно до наукових досліджень має типовий зв'язок з електронними характеристиками теоретичних квантово-хімічних розрахунків, щоб надалі при наявності корелятивного зв'язку використовувати для прогнозу та порівняльної оцінки рослинних екстрактів. Кореляційний аналіз взаємозв'язку ефективності (за даними у кліматичній камері (21 доба) та у водно-сольовому розчині (15 діб)) та квантово-хімічно розрахованими параметрами прогнозу ефективності основних 3 груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини між собою, так і в межах підгруп їх представників виконано із метою визначення залежності ступеня захисту (Z , %) та: $E_{\text{ВЗМО}}$, енергії щільності молекулярних орбіталей (ΔE), потенціалу іонізації (Π), електронегативності (χ), індексу електрофільності (ω), антиоксидантної активності (АОА, %).

На рис. 3.1–3.2 представлені результати в яких прогнозування ефективності інгібіторів за квантово-хімічними параметрами дає збігу з експериментальними даними. Аналіз ефективності для представників 3 груп сполук вторинних метаболітів проведено за залежностями: $Z = f(E_{\text{ВЗМО}}, \text{АОА})$, відносної різниці між потенціалом іонізації молекули та «резонансним потенціалом» металу та його оксиду, АОА. Експериментальні результати корозійних випробувань (за даними у кліматичній камері та у водно-сольовому розчині) та порівняльний аналіз експериментальної та прогнозованої ефективності, дозволив встановити наступні закономірності, що прослідковуються як для порівняння 3 груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини між собою, так і в межах підгруп їх представників (лінійні залежності із $R=0,75-0,82$): 1) Зі збільшенням значення енергії ВЗМО молекул спостерігається підвищення їх інгібувальної ефективності та антиоксидантної здатності. Для групи терпенових сполук, ефективність збільшується у напрямку, монотерпени (C_{10}) < сексвітерпени (C_{15}) < терпеноїди:

терпеноїдні спирти < монотерпенові феноли, що проявляють інгібуючі властивості, як в леткій фазі, так при виростанні у водному корозійному розчині. Для групи фенольних сполук у напрямку: фенольні кислоти < флавоноїди (флавоноли < флаволи \leq антоціани), що проявляють ефективність лише у водному середовищі; 2) Зі зменшенням відносної різниці між потенціалом іонізації молекули та «резонансним потенціалом» металу спостерігається підвищення їх інгібувальної ефективності; 3) Зі збільшенням значення антиоксидантної активності спостерігається підвищення їх інгібувальної ефективності. Прогнозування ефективності інгібіторів за іншими параметрами не дає збігу з експериментальними даними. Порівняння значень електронегативності (χ) та індексу нуклеофільності (ω) для різних груп сполук та в рамках їх підкласів вказує, що корелятивної закономірності між значення χ , ω та ефективність інгібуючого захисту не прослідковується. Таким чином підтверджено, що за показником антиоксидантної активності можна прогнозувати інгібуючу ефективність індивідуальних органічних сполук та рослинних екстрактів. При використанні у корозійно агресивному повітряному середовищі закономірність реалізовується при здатності сполук переходити у газу фазу за нормальних умов, що притаманно терпеноїдам, терпеновим фенолам та не високомолекулярним терпенам. Кореляційний аналіз взаємозв'язку протикорозійної дії, та теоретичними параметрами оцінки адсорбційної здатності, антиоксидантними властивостями свідчить, що закономірно ефективність протикорозійної дії для представників груп сполук зменшується у напрямку фенольні сполуки > терпени > нітрогенвмісні та сульфуровмісні сполуки. Узагальнення кореляційного аналізу взаємозв'язку протикорозійної дії, та теоретичними параметрами оцінки адсорбційної здатності, антиоксидантними властивостями основних груп сполук вторинних метаболітів, вказує що комплексність дії як у корозійно-агресивних водних, так і атмосферних середовищах забезпечать терпенові та поліфенольні сполуки.

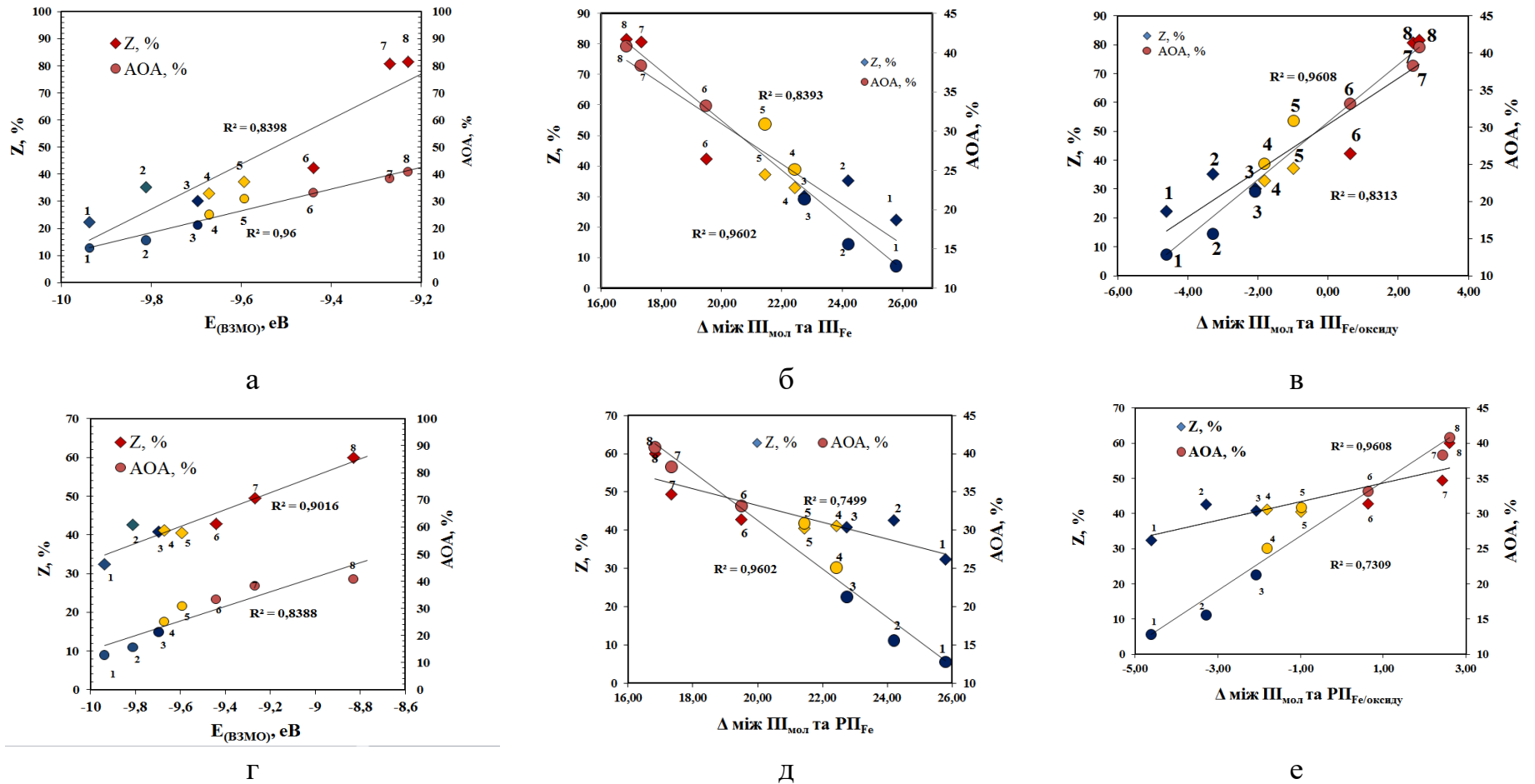


Рисунок 3.1 – Взаємозв'язок ступеня захисту для сталі 3 за даними у кліматичній камері (21 доба) (а, б, в) та у водно-сольовому розчині (15 діб) (г, д, е) та квантово-хімічно розрахованими параметрами прогнозної ефективності основних терпенових сполук. 1–йонон, 2–терпеніол, 3–гераніол, 4–лімонен, 5–ліналоол, 6–ментол, 7–карвакрол, 8–тимол.

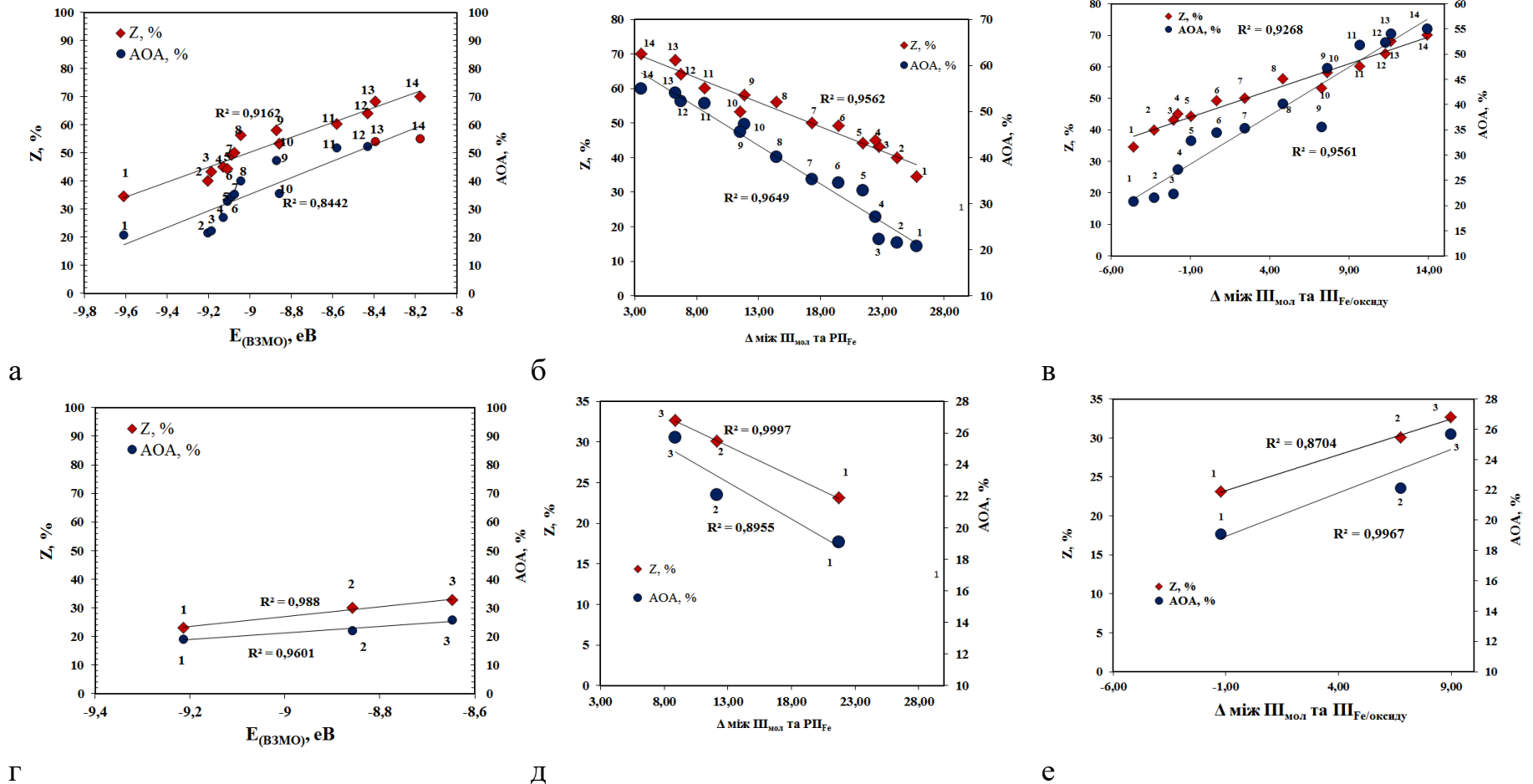
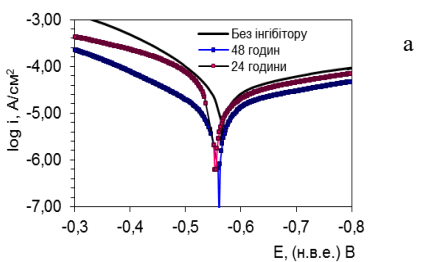
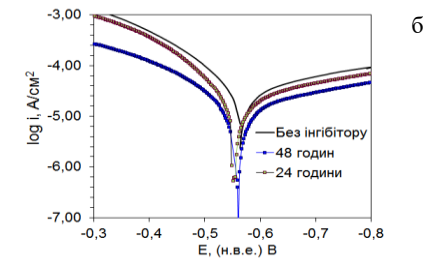
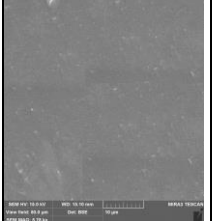
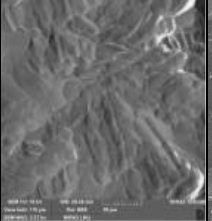
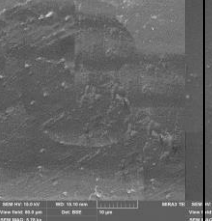
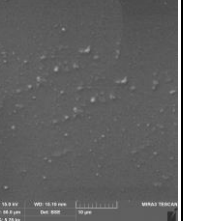
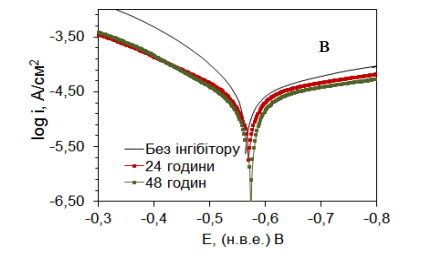
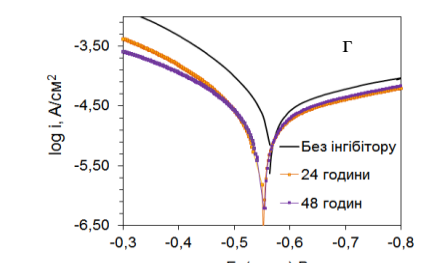
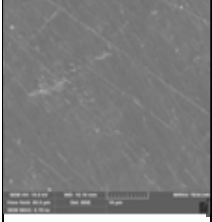
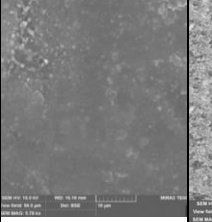
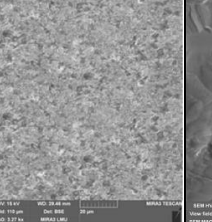
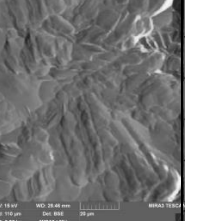


Рисунок 3.2 – Взаємозв'язок ступеня захисту сталі 3 за даними у водно-сольовому розчині (15 діб) та квантово-хімічно розрахованими параметрами прогнозує ефективності основних фенольних сполук (а, б, в) та групи сульфуровмісних та нітрогеновмісних сполук (г-е). (а-в) 1–галова кислота, 2–*n*-кумарова кислота, 3–протокатехінова кислота, 4–катехін, 5–ферулова кислота, 6–хлорогенова кислота, 7–нарінгенін, 8–проціанідін В1, 9–кемпферол, 10–кавова кислота, 11–кверцетин, 12–мальвідин 3-О-глюкозид, 13–Дельфенідін, 14–Ціанідин-3-О-глюкозид; (г-е) 1–іберін, 2–фенілізоціанат, 3–індол-3-карбініол.

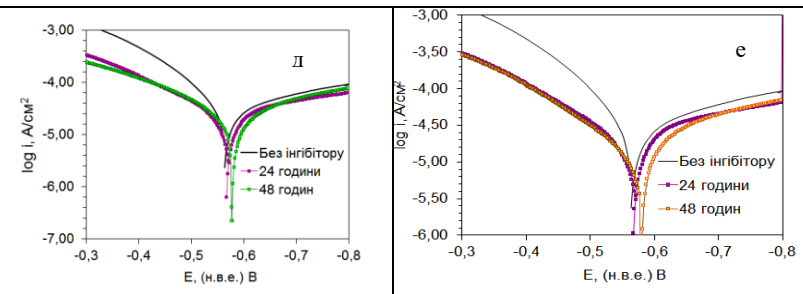
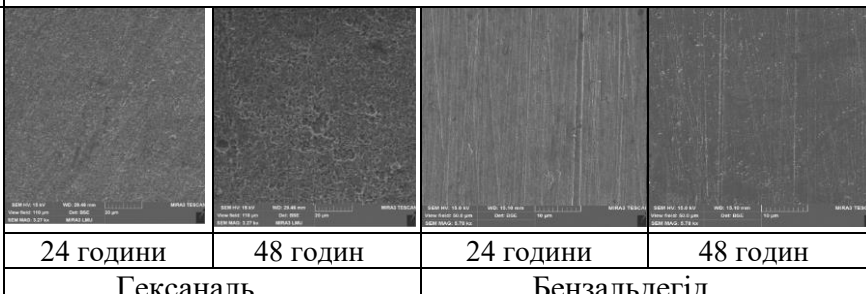
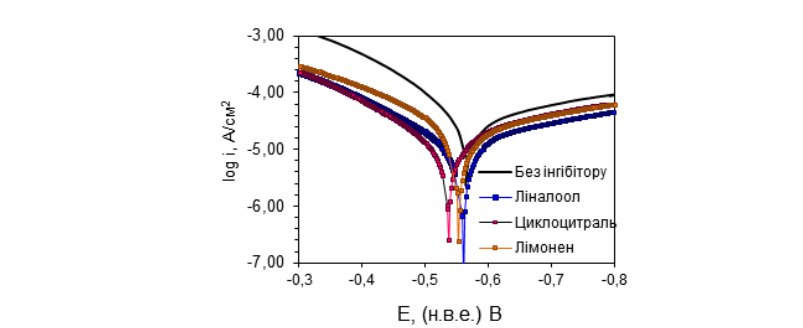
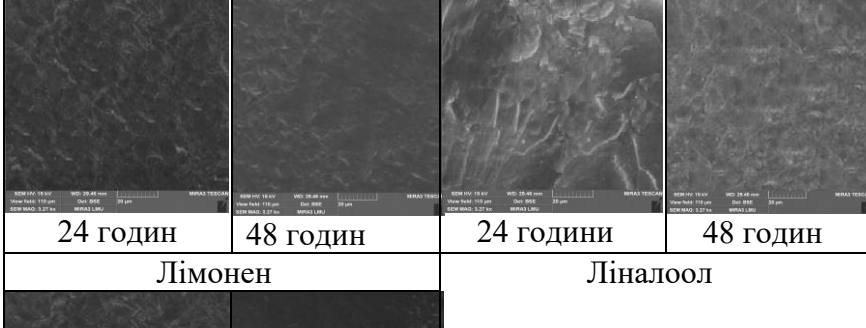
3.1.1 Оцінка інгібуючих властивостей терпенових сполук та альдегідів при формуванні захисної плівки із парової фази

На основі комплексу мікроскопічних, корозійно-електрохімічних випробувань широкого переліку індивідуальних представників основних груп природних органічних сполук встановлено особливості механізму їх захисної дії у повітряному та корозійному водному середовищі (таблиця 3.2). Досліджено інгібувальні властивості основних представників групи терпенових сполук, а саме монотерпенових фенолів (тимол/карвакрол), терпеноїдів (ліналоол, β -циклоцитраль), альдегідів (ванілін, гексаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід) та терпенів (лімонен, циклоцитраль). Аналіз результатів прискорених корозійних випробувань показує, що плівка сформована монотерпеновими фенолами забезпечує захист від корозії сталі, в умовах періодичної конденсації вологи (табл. 3.3). Ступінь захисту залежить від тривалості попереднього формування захисної плівки (69,55–99,96%, оптимальний час 40–50 годин), концентрації сполук (28,95 до 99,87%), мінералізації конденсованого розчину вологи та забезпечують ефект захисної післядії (табл. 3.6). Тобто, утворений на поверхні металу захисний хемосорбційний шар, слугує бар'єром для проникнення електроліту до металу. При збільшенні часу формування поверхневих плівок від 24 до 48 годин при використанні тимолу/карвакролу швидкість анодного процесу суттєво зменшується. Після 24 годин спостерігається зменшення густини струму анодного розчинення сталі при анодній поляризації у 1,78 та 1,38 раз, відповідно. На катодній кривій спостерігається зменшення значення граничного струму (при $E = -0,7$ В), а $\gamma_k = 1,38$ та 1,15, відповідно. Спостерігається збільшення анодної та катодної поляризації електроду, що, відповідно, вказує на інгібуючу ефективність тимолу/карвакролу як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі.

Таблиця 3.2 – Корозійно-електрохімічна поведінка терпенових сполук та альдегідів при формуванні захисної плівки із парової фази на поверхні сталі 3, мікроскопічні дослідження сформованих плівок

II Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі в розчині (30 мг/дм ³ NaCl та 50 мг/дм ³ Na ₂ SO ₄)							SEM зображення поверхні сталевих зразків: після формування плівки протягом 24 та 48 годин																																																			
1							2																																																			
 <p>а</p>			 <p>б</p>				 <p>24 години</p>		 <p>48 годин</p>		 <p>24 години</p>		 <p>48 годин</p>																																													
		тимол		карвакрол																																																						
<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Час, годие</th> <th rowspan="2">E_{кор.}, В</th> <th colspan="2">Поляризація, В</th> <th colspan="2">Коефіцієнт гальмування, γ</th> <th rowspan="2">I_{кор.}, A/cm² × 10⁻⁵</th> </tr> <tr> <th>ΔE</th> <th>-ΔE</th> <th>γ_а</th> <th>γ_к</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2">Без інгібітора</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>4,29</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Тимол (а)</td> <td>2</td> <td>-0,546</td> <td>0,05</td> <td>0,10</td> <td>1,78</td> <td>1,30</td> <td>1,20</td> </tr> <tr> <td>48</td> <td>-0,531</td> <td>0,06</td> <td>0,12</td> <td>6,11</td> <td>1,17</td> <td>1,00</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Карвакрол (б)</td> <td>24</td> <td>-0,537</td> <td>0,04</td> <td>0,08</td> <td>1,30</td> <td>1,15</td> <td>1,40</td> </tr> <tr> <td>48</td> <td>-0,539</td> <td>0,05</td> <td>0,08</td> <td>2,14</td> <td>1,40</td> <td>1,08</td> </tr> </tbody> </table>							Час, годие	E _{кор.} , В	Поляризація, В		Коефіцієнт гальмування, γ		I _{кор.} , A/cm ² × 10 ⁻⁵	ΔE	-ΔE	γ _а	γ _к	Без інгібітора		-	-	-	-	4,29	Тимол (а)	2	-0,546	0,05	0,10	1,78	1,30	1,20	48	-0,531	0,06	0,12	6,11	1,17	1,00	Карвакрол (б)	24	-0,537	0,04	0,08	1,30	1,15	1,40	48	-0,539	0,05	0,08	2,14	1,40	1,08	<p>ГХ-МС аналіз вказує на формування продуктів полімеризації на поверхні сталі.</p> <p>Присутній ефект захисної післядії</p>			
Час, годие	E _{кор.} , В	Поляризація, В		Коефіцієнт гальмування, γ		I _{кор.} , A/cm ² × 10 ⁻⁵																																																				
		ΔE	-ΔE	γ _а	γ _к																																																					
Без інгібітора		-	-	-	-	4,29																																																				
Тимол (а)	2	-0,546	0,05	0,10	1,78	1,30	1,20																																																			
	48	-0,531	0,06	0,12	6,11	1,17	1,00																																																			
Карвакрол (б)	24	-0,537	0,04	0,08	1,30	1,15	1,40																																																			
	48	-0,539	0,05	0,08	2,14	1,40	1,08																																																			
 <p>в</p>			 <p>г</p>				 <p>24 години</p>		 <p>48 годин</p>		 <p>24 години</p>		 <p>48 годин</p>																																													
		Ванілін		2-фенілацетальдегід																																																						
<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Час, годин</th> <th rowspan="2">E_{кор.}, В</th> <th colspan="2">Поляризація, В</th> <th colspan="2">Коефіцієнт гальмування, γ</th> <th rowspan="2">I_{кор.}, A/cm² × 10⁻⁵</th> </tr> <tr> <th>ΔE</th> <th>-ΔE</th> <th>γ_а</th> <th>γ_к</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2">Без інгібітора</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>4,29</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Ванілін (в)</td> <td>24</td> <td>-0,567</td> <td>0,04</td> <td>0,04</td> <td>2,10</td> <td>1,10</td> <td>1,95</td> </tr> <tr> <td>48</td> <td>-0,56</td> <td>0,05</td> <td>0,05</td> <td>2,10</td> <td>1,20</td> <td>1,90</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">2-фенілацетальдегід (г)</td> <td>24</td> <td>-0,53</td> <td>0,06</td> <td>0,05</td> <td>2,50</td> <td>1,20</td> <td>1,81</td> </tr> <tr> <td>24</td> <td>-0,50</td> <td>0,06</td> <td>0,05</td> <td>2,50</td> <td>1,40</td> <td>1,8</td> </tr> </tbody> </table>							Час, годин	E _{кор.} , В	Поляризація, В		Коефіцієнт гальмування, γ		I _{кор.} , A/cm ² × 10 ⁻⁵	ΔE	-ΔE	γ _а	γ _к	Без інгібітора		-	-	-	-	4,29	Ванілін (в)	24	-0,567	0,04	0,04	2,10	1,10	1,95	48	-0,56	0,05	0,05	2,10	1,20	1,90	2-фенілацетальдегід (г)	24	-0,53	0,06	0,05	2,50	1,20	1,81	24	-0,50	0,06	0,05	2,50	1,40	1,8	<p>ГХ-МС вказує на формування димерів ваніліну на поверхні сталі</p> <p>Відсутній ефект захисної післядії</p>			
Час, годин	E _{кор.} , В	Поляризація, В		Коефіцієнт гальмування, γ		I _{кор.} , A/cm ² × 10 ⁻⁵																																																				
		ΔE	-ΔE	γ _а	γ _к																																																					
Без інгібітора		-	-	-	-	4,29																																																				
Ванілін (в)	24	-0,567	0,04	0,04	2,10	1,10	1,95																																																			
	48	-0,56	0,05	0,05	2,10	1,20	1,90																																																			
2-фенілацетальдегід (г)	24	-0,53	0,06	0,05	2,50	1,20	1,81																																																			
	24	-0,50	0,06	0,05	2,50	1,40	1,8																																																			

Подовження табл. 3.2

1								2			
											
		Гексаналь		Бензальдегід							
Час, год	$E_{корр}, В$	Поляризація, В		Коефіцієнт гальмування, γ		$I_{корр}, A/cm^2 \times 10^{-5}$	ГХ-МС аналіз вказує на формування продуктів окиснення на поверхні сталі Відсутній ефект захисної післядії				
		ΔE	$-\Delta E$	γ_a	γ_k						
Без інгібітора		-0,550	-	-	-	4,29					
Гексаналь (д)	24	-0,540	0,10	0,10	1,4	1,3					1,81
	48	-0,558	0,10	0,10	1,4	1,3					1,80
Бензальдегід (е)	24	0,530	0,10	0,0	2,2	1,2					2,14
	48	-0,535	0,10	0,10	2,2	1,3	2,00				
											
		Лімонен		Ліналоол							
Час, годин	$E_{корр}, В$	Поляризація, В		Коефіцієнт гальмування, γ		$I_{корр}, A/cm^2 \times 10^{-5}$	ГХ-МС аналіз вказує на формування продуктів окиснення на поверхні сталі: 2-лімонен гідроксооксид; карвон, лімоненіоксид; діналоолоксид Відсутній ефект захисної післядії				
		ΔE	$-\Delta E$	γ_a	γ_k						
Без інгібітора		-0,50	-	-	-	4,29					
Лімонен		-0,53	0,1	0,05	2,6	1,9					1,50
Ліналоол		-0,50	0,1	0,05	4,6	2,2					1,03
Циклоцитраль		-0,50	0,1	0,06	4,1	2,1					1,42
		β -циклоцитраль									

Таблиця 3.3 – Ступінь захисту сталі 3 при конденсації вологи (21 доба, час формування плівки 48 годин)

Умови випробувань		Тимол	Карвакрол
30 мг/дм ³ NaCl, 50 мг/дм ³ Na ₂ SO ₄	K_m^- , г/м ² ×год	0,0144	0,0130
	Ступінь захисту, %	92,30	93,1
100 мг/дм ³ NaCl, 100 мг/дм ³ NaHCO ₃ , 100 мг/дм ³ Na ₂ SO ₄	K_m^- , г/м ² ×год	0,0130	0,0141
	Ступінь захисту, %	93,10	91,2
0,01 н NaCl	K_m^- , г/м ² ×год	0,0746	0,0848
	Ступінь захисту, %	56,7	50,8
Дистильована вода	K_m^- , г/м ² ×год	0,002	0,004
	Ступінь захисту, %	98,9	99,8

Таблиця 3.4 – Швидкість корозії та ступінь захисту сталі 3 для прискорених корозійних випробувань (періодична конденсація вологи (дистильована вода) 21 доба, час формування плівки 48 годин)

Концентрація інгібітору, мг/л	Швидкість корозії, K_m^- , г/м ² ×год		Ступінь захисту, %	
	Тимол	Карвакрол	Тимол	Карвакрол
50	0,1335	0,1585	28,95	15,94
100	0,0862	0,0912	54,12	51,46
200	0,0596	0,0599	68,29	68,39
300	0,0347	0,0382	81,52	79,67
400	0,0110	0,0121	94,11	93,71
500	0,0041	0,0045	97,76	97,60
600	0,0009	0,0010	99,87	99,46
Без інгібітору	0,1879		-	

Таблиця 3.5 – Вплив часу обробки сталі 3 в атмосфері карвакролу та тимолу на її корозійну стійкість (Період формування плівки, 48 год., Умови періодичної конденсації вологи (дистильована вода) протягом 21 доби).

Час формування плівки, годин	Швидкість корозії, K_m^- , г/м ² ×год		Ступінь захисту, %	
	Тимол	Карвакрол	Тимол	Карвакрол
12	0,0572	0,0602	69,55	67,96
24	0,0518	0,0529	72,39	71,84
40	0,0370	0,0382	80,31	79,67
48	0,0009	0,0011	99,87	94,14
Без інгібітору	0,1879			

Таблиця 3.6 – Ефект післядії плівок, сформованих на сталі 3 із ізопропанольного розчину карвакролу

Тривалість формування плівки 48 годин, тривалість корозійних досліджень – 504 години		Швидкість корозії $K_m^-, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{годину})$	Z, %	
Умови випробувань — періодична конденсація вологи	3% NaCl	В паровій фазі карвакролу	0,0672	81,6
		Без інгібітора	0,3663	–
	1н Na ₂ SO ₄	В паровій фазі карвакролу	0,0176	92,5
		Без інгібітора	0,2346	–

По мірі збільшення часу формування захисної плівки до 48 годин спостерігається значне зменшення струму анодного розчинення сталі при цьому значення коефіцієнтів гальмування при анодній поляризації (при $E = -0,45 \text{ В}$) становить $\gamma_a = 6,21$ та $2,14$, відповідно. А також спостерігається більш значне зменшення граничного струму на катодній поляризаційній кривій, а $\gamma_k = 2,17$ та $4,0$, відповідно. Спостерігається збільшення поляризації електрода, а, відповідно, і збільшення інгібувальної ефективності сформованої захисної плівки. Вірогідно при переході від 24 до 48 годин покращення інгібуючих властивостей пов'язано із адсорбцією сполук на активних центрах, а надалі утворенням хімічних сполук (можлива поліконденсація). Плівки сформовані тимолом та карвакролом не змінюють нахил анодних поляризаційних кривих, а отже і механізм розчинення сталі. Механізм анодного розчинення процесу контролюється дифузією іонів заліза крізь плівку, а катодний процес може бути пов'язаний, як із відновленням розчиненого кисню адсорбованого киснем, так і відновленням самої плівки. Наявність граничного катодного струму і гальмування швидкості катодного процесу при обробці електрода інгібітором вказує на гальмування відновлення розчиненого кисню шляхом плівки, яка блокує поверхню металу. Подальше збільшення часу формування захисної плівки до 72 годин, не призводить суттєвого збільшення гальмування катодної реакції корозійного процесу. Для підтвердження адсорбції монотерпенових фенолів на поверхні сталі та більш детального дослідження механізму дії сформованої плівки в роботі проведено ІЧ-

спектральний аналіз поверхні металу після експозиції зразків в паровій фазі цих сполук протягом 72 годин (Додаток В. рис. 1, 2). Результати ІЧ-спектрального аналізу свідчать, що після обробки поверхні сталі тимолом/карвакролом деякі піки зникають, а також з'являються дещо зміщені смуги поглинання, притаманні інгібітору. В першу чергу це підтверджує взаємодію молекул тимолу/карвакролу з поверхнею сталі. Також спостерігається поява, нових валентних зв'язків О-Н, при довжині хвилі $970,94\text{ см}^{-1}$, С-С при частоті 1417 см^{-1} та в області $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. У порівнянні із інтенсивністю коливань групи О-Н при 3200 см^{-1} , що характерна для тимолу/карвакролу, полімер, що формується після 48 годин на поверхні сталі не демонструє поглинання в цій області довжин хвилі. Крім того, як характерний тризаміщений вигин С-Н тимолу спостерігається при 834 см^{-1} , чотиризаміщений вигин С-Н спостерігається при 933 см^{-1} . Ці результати свідчать про те, що полімеризація протікає при 1,4 С-О зв'язку. Отже, для монотерпенових фенолів в процесі формування плівки на поверхні сталі закономірні хімічні перетворення, а саме процес часткової полімеризації, що як наслідок обумовлює формування адсорбційно-полімеризаційної плівки і підвищує їх протикорозійні властивості. Зроблені висновки підтверджуються результатами мікроскопічних досліджень. Встановлено, що в процесі формування плівки, відбувається і суттєва зміна її морфології (табл. 3.3).

Оцінка інгібіторних властивостей терпенів та терпеноїдів як ЛІК у повітряному середовищі. З аналізу теоретичних квантово-хімічних досліджень видно, що більш високі значення енергії ВЗМО має ліналоол (додаток Б). Данні прискорених випробувань (рис. 3.3) свідчать, що формування захисних плівок на поверхні сталі, інгібіторні властивості яких посилюються зі збільшенням часу експозиції, характерні лише для ліналоолу ($Z = 65\text{--}86\%$). Ліналоол забезпечує більш високий ступінь захисту від корозії сталі, ніж лімонен та β -циклоцитраль, що корелює з результатами прогнозової оцінки на основі квантово-хімічних розрахунків. Наведені у табл. 3.2. поляризаційні анодна та катодна криві на сталі у

водному розчині і з плівкою, отриманою після формування 48 годин при використанні вище зазначених сполук вказують, що при накладанні поляризації терпенові сполуки є інгібіторами корозії змішаного типу, який впливає на часткові електродні реакції, гальмують як катодну, так і анодну реакції корозійного процесу, обумовлюючи зміщення потенціалу корозії в позитивну сторону.

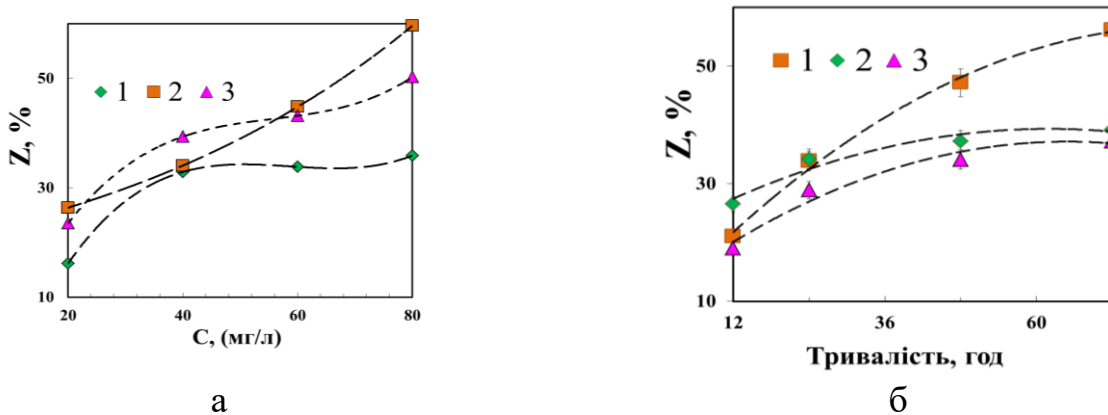


Рисунок 3.3 – Залежність ступеня захисту від концентрації (а) та тривалості формування плівки (б) терпенів як ЛПАК корозії сталі 3 в умовах періодичної конденсації вологи (21 доба): 1– β -циклоцитраль; 2–ліналоол; 3–лімонен.

Проведено мікроскопічні дослідження для характеристики морфології поверхні плівки, сформованої на поверхні сталі при обробці терпенами протягом 24 та 48 годин (лімонен, ліналоол, β -циклоцитраль). Після 48 годин експозиції зразків видно, що на поверхні сталі сформувалася плівка, морфологія якої стає більш «заповненою» порівняно з 24 годинами формування плівки для всіх досліджуваних терпенів. Імовірна формація типових структур була пов'язана з механізмом пошарового утворення захисної плівки без хімічної трансформації сполук на поверхні металу. Таким чином оцінка інгібуючих властивостей основних летких сполук рослинних екстрактів, на модельних сполуках вказує, що із всі досліджувані сполуки мають, по-перше, концентраційну залежність для ефективності протикорозійної дії. По-друге, лише для монотерпенових фенолів спостерігається суттєве підвищення інгібувальної дії при збільшенні часу

формування захисної плівки у зв'язку з процесом часткової полімеризації на поверхні сталі.

Оцінка інгібуючих властивостей альдегідів. Протикорозійна ефективність зменшується у напрямку ванілін > 2-фенілацетальдегід > бензальдегід > гексаналь, протикорозійна ефективності яких підвищується зі збільшенням концентрації (рис. 3.4) та майже незмінна при зміні періоду (часу) формування захисної (24–48 годин).

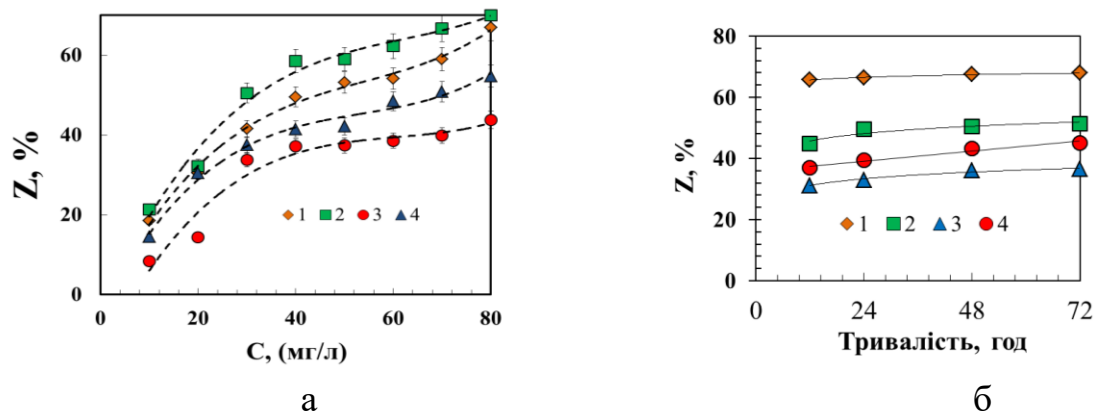


Рисунок 3.4 – Залежність ступеня захисту (Z , %) від концентрації C , мг/л (а) альдегідів та часу формування (б) плівки при їх дослідженні як ЛПАК при корозії сталі 3 в умовах прискорених корозійних випробувань: 1–2-фенілацетальдегід; 2–ванілін; 3–бензальдегід; 4–гексаналь.

Попереднє формування плівки протягом 24 годин є достатнім для всіх досліджуваних альдегідів. ГХ-МС аналіз змивів з поверхні сталі вказує на присутність альдегідів, також у слідовій кількості ідентифіковані продукти їх окиснення. Вищий ступінь захисту зафіксований для ароматичних альдегідів (2-фенілацетальдегід, ванілін, бензальдегід), нижча для представника ненасичених альдегідів — гексаналю. Вивчаючи вплив плівок досліджуваних альдегідів на швидкість парціальних електродних процесів анодного окиснення і катодного відновлення молекулярного атмосферного кисню у присутності та без захисних плівок на сталі, виявили, що при накладанні поляризації альдегіди є леткими інгібіторами корозії змішаного типу, які впливають на часткові електродні реакції,

гальмують як катодну, так і анодну реакції корозійного процесу, обумовлюючи зміщення потенціалу корозії для 2-фенілацетальдегіду у позитивну сторону, а для ваніліну, гексаналю та бензальдегіду у негативну сторону (табл. 3.2).

При збільшенні часу формування поверхневих плівок від 24 до 48 при використанні альдегідів швидкість анодного та катодного процесів суттєво не зменшується. Водночас наявність граничного катодного струму і гальмування швидкості катодного процесу при обробці електрода інгібіторами вказує на гальмування відновлення розчиненого кисню шляхом плівки, яка блокує поверхню металу. Результати ІЧ-спектрального аналізу зразка обробленого ваніліном свідчать, що основна смуга поглинання валентної групи O-H має меншу інтенсивність та зміщена до 3740 см^{-1} . Відсутні смуги поглинання в області $3670\text{--}3580\text{ см}^{-1}$. Смуга поглинання при частоті 1695 см^{-1} , що належить до валентних коливань зв'язку C=O зміщена до 1508 см^{-1} (Додаток В, рис. 3). Ці зміщення свідчать про взаємодію між Fe і молекулами інгібітору. Поверхня сталі після 48-годинного формування плівки в паровій фазі ароматичного альдегіду, а саме ваніліну та бензальдегіду мають типову (близьку) морфологію (табл. 3.2). Видно, що при збільшенні часу формування плівки від 24 до 48 годин для гексаналю та 2-фенілацетальдегіду суттєвої зміни морфології поверхні плівки не спостерігається, що корелює із гравіметричними та електрохімічними дослідженнями. Наочно видно потовщення плівки, але не зміна структури/морфології. Захисні плівки, що сформовані із парової фази 2-фенілацетальдегіду, бензальдегіду, ваніліну виглядають більш щільними, досить гладкими і однорідними. Плівка після експонування зразка із гексаналем такої морфології не має. Поліфенольні, сульфуровмісні та нітрогенвмісні сполуки шляхом своїх фізико-хімічних властивостей не мають здатності за нормальних умов переходити у летку фазу, тому не проявили захисні властивості при формуванні плівки як леткі інгібітори корозії сталі.

3.1.2 Оцінка інгібіторних властивостей поліфенольних, терпенових, сульфур та нітрогенвмісних сполук при формуванні захисної плівки у водному розчині

Корозійні випробування засвідчили, що досліджувані сполуки проявляють помірно помірне інгібування відносно сталі у водному середовищі за кімнатної температури, як на початковому терміні корозійних випробувань (рис. 3.5), так і при збільшенні до 288 та 576 годин тривалості корозійного процесу (табл. 3.7), а ступінь захисту залежить від класу сполук. Використання суміші модельних сполук вказує на пролонгований ефект захисної дії із максимумом ефективності дії після 48 годин, що забезпечив найвищий захист протикорозійної дії у нейтральному водному середовищі, що надалі слід враховувати при оцінці рослинних екстрактів, що є сумішшю різних груп сполук. Із всіх досліджуваних сполук використання фенольних кислот (*n*-кумарова кислота, хлорогенова кислота, галова кислота) та катехіну забезпечує інгібувальні властивості лише при досягненні високої концентрації у водному корозивному розчині, а найбільше ~ 2,5–8 г/л. Ступінь захисту сталі для більшості індивідуальних сполук суттєво не збільшується зі збільшенням часу формування плівки та не має пролонгованої/екстремальної залежності в процесі корозійних випробувань (10–50%). При використанні монотерпенового фенолу, мальвідин-3-О-глікозид та ліналоолу після 24 годин корозійних випробувань спостерігалось більш суттєве підвищення інгібувальної дії, майже у двічі, та встановлення стабільного рівня протикорозійного захисту після 48 годин, що не суттєво зменшується в міру збільшення корозійних випробувань до 24 діб. Методом потенціодинамічної поляризації в розчині 0,5 М NaCl з додаванням досліджуваних сполук вивчено корозійну тривкість сталі 3. Показано, що в залежності від класу сполук, вони по різному впливають на кінетику протікання анодних та катодних парціальних реакцій корозійного процесу водному розчині (табл. 3.8–3.9).

Таблиця 3.7 – Залежність ступеню захисту сталі 3 від часу експозиції в 0,5 М NaCl при використанні модельних органічних сполук

Сполуки	Тривалість корозійного процесу, час	
	288 годин	576 годин
тимол (1,5 г/л)	28,0	15,5
гексаналь (1,5 г/л)	4,00	4,9
ліналоол (1,5 г/л)	23,4	18,4
<i>n</i> -кумарова кислота (5 г/л)	17,9	5,8
катехін (5 г/л)	30,5	27,0
хлорогенова кислота (с=5 г/л)	20,4	0,2
галова кислота (с=5 г/л)	10,1	2,8
2-фенілацетальдегід (с=1,5 г/л)	25,5	27,7
мальвідин-3-О-глікозид (с= 1,5 г/л)	6,8	40,5
фенілізоціанат (с=1,5 ммоль)	3,2	5,7
індол-3-карбініол	1,3	10,2
суміш модельних сполук*	62,4	64,8

Суміш модельних сполук* — тимол (0,2 г/л), гексаналь (0,2 г/л), ліналоол (0,5 г/л), *n*-кумарова кислота (0,5 г/л), катехін (0,5 г/л), хлорогенова кислота (с=0,5 г/л), галова кислота (с=0,5 г/л), 2-фенілацетальдегід (с=1,5 г/л), мальвідин-3-О-глікозид (с= 0,5 г/л).

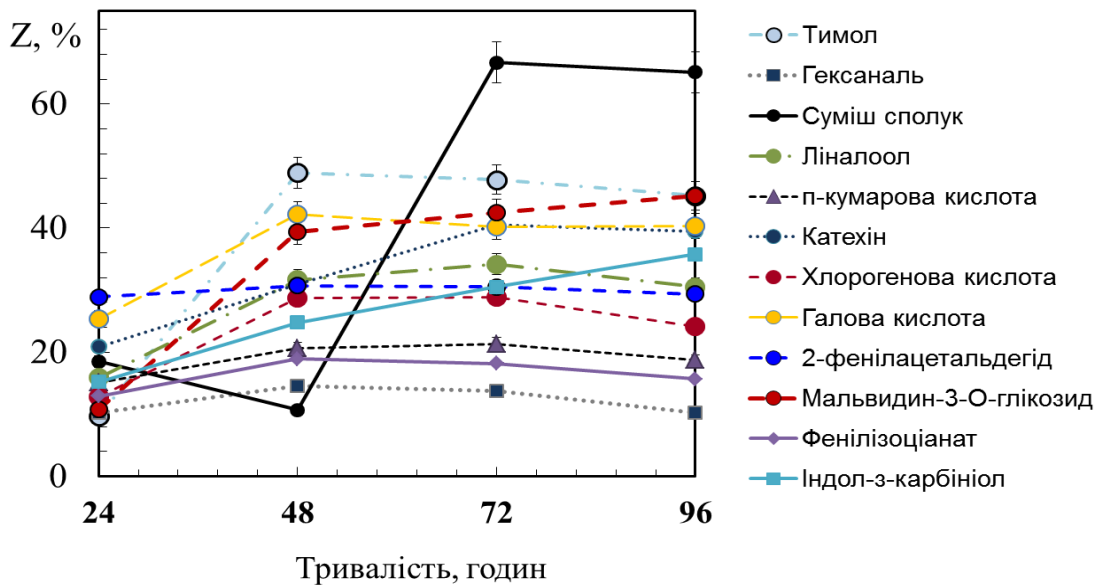
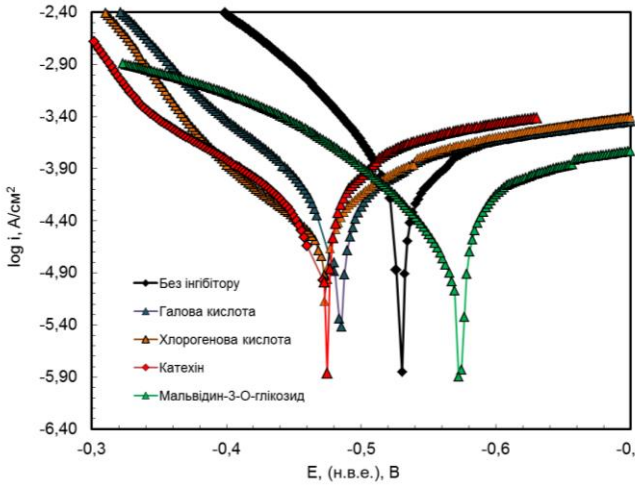
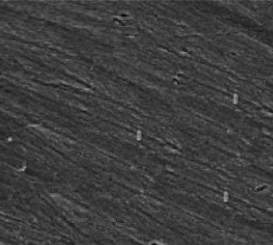
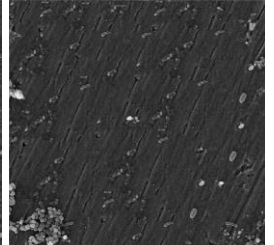
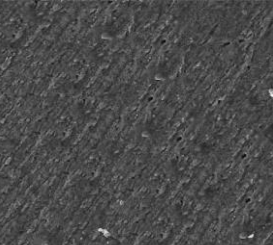
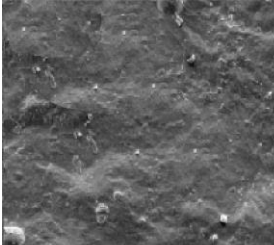
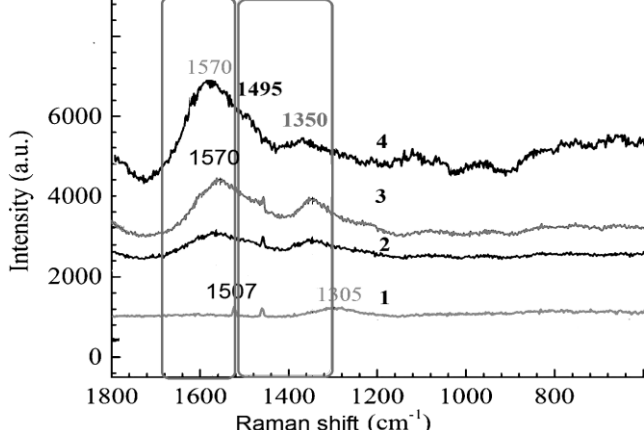


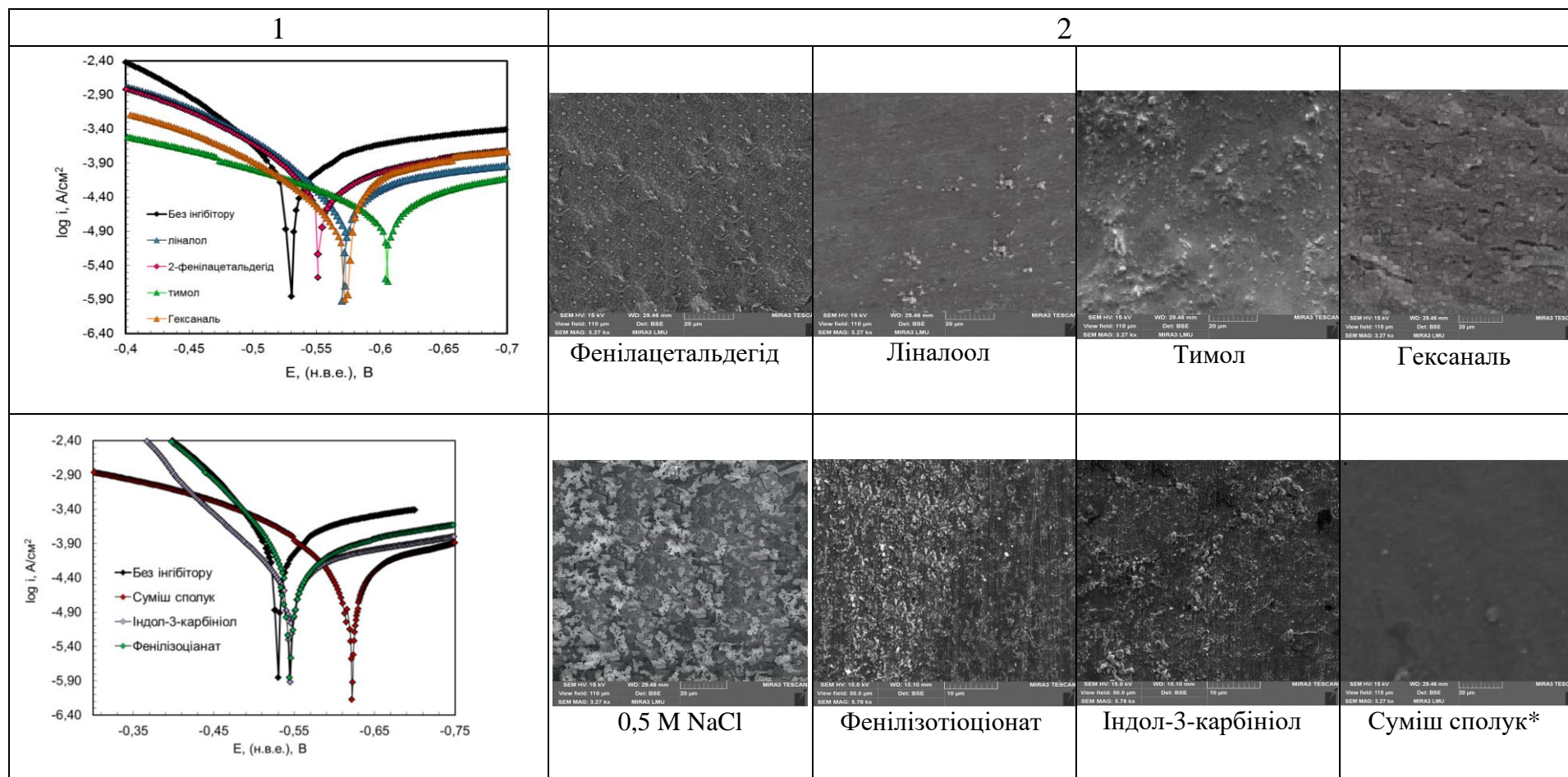
Рисунок 3.5 – Залежність ступеню захисту, % від часу експозиції (тривалість,годин) сталі 3 в 0,5 М NaCl, що визначена масометричним методом.

Терпенові сполуки та альдегіди є інгібіторами змішаної дії, які гальмують обидві електродні реакції шляхом формування на поверхні сталі плівки, відбувається зсув стаціонарного потенціалу електрода в сторону від'ємних значень, і зміщується потенціал корозії ($-0,530-0,550$ В), значення поляризація анодного та катодного процесу складає $\Delta E = 0,05-0,07$ В та $-\Delta E = 0,11-0,13$ В, відповідно. Вірогідно, що вище зазначені сполуки у водному середовищі переважно є інгібіторами катодно-анодного типу, де шляхом формування бар'єрної плівки відбувається блокування доступу кисню до поверхні металу. Поліфенольні сполуки (катехін, хлорогенова та галова кислоти) впливають переважно на анодну реакцію ($\Delta E = 0,11-0,12$ В). Вплив на катодну реакцію корозійного процесу спостерігається незначний, у деяких випадках майже не спостерігається будь-якого зниження густини дифузійного струму, та значення (величина) поляризації електрода не змінилась. Проте такий вплив органічних сполук на парціальні реакції корозії є загальновідомим і пояснюється наступними чинниками [190–195]: а) ефектом бокового підводу деполяризатора; б) адсорбцією органічних сполук та адсорбцією на активних центрах сталі; в) зростанням адсорбції ПАР аніонного типу при зміщенні потенціалу металу в позитивну сторону; г) утворенням на поверхні металу продуктів корозії. Ефект бокового підводу деполяризатора зумовлено так званим «ефектом бокового підводу деполяризатора», який вперше був виявлений в дослідженнях Н.Д. Томашова [185–186]. Встановлено, що вище зазначені сполуки зменшують струми корозії і максимально ефективний за концентрації 3–5 г/л, при менших спостерігається стимулювання швидкості корозії, вірогідно шляхом недостатньої концентрації для формування захисної плівки. При концентрації вище 3–5 г/л спостерігається формування комплексних сполук із катіонами заліза. Вище зазначене припущення підтверджено результатами Раманівської-спектроскопії з поверхні зразків сталі, що були витримані 96 годин у корозивному розчині.

Таблиця 3.8 – Корозійно-електрохімічні поведінка, мікроскопічні дослідження поліфенольних, терпенових, сульфур та нітрогенвмісних сполук при формуванні захисної плівки у водному розчині 0,5 М NaCl на сталі 3.

<p>Поляризаційні анодна та катодні криві на сталі у 0,5 М розчині NaCl після 96 годин тривалості корозійного процесу, без інгібітора та при введенні індивідуальних органічних сполук</p>	<p>Морфологія поверхні зразків сталі (SEM): після 96 годин витримки в розчині 0,5 М NaCl із вмістом органічних сполук як інгібіторів корозії</p>			
<p>1</p>	<p>2</p>			
	 <p>Катехін</p>	 <p>Хлорогенова кислота</p>	 <p>Галова кислота</p>	 <p>Мальвідин-3-О-глікозид</p>
<p>Раман-спектроскопія з поверхні зразків сталі після 96 годин витримки в розчині 0,5 М NaCl із вмістом органічних сполук</p>				
			<p>1–сталь 3 2–сталі 3 після 96 годин витримки в розчині 0,5 М NaCl 3, 4–після 96 годин витримки в розчині 0,5 М NaCl із вмістом органічних сполук як інгібіторів корозії: хлорогенова, галова кислота, катехін</p>	

Подовження таблиці 3.8



Для сталі, що не експонована у розчині не ідентифіковано піків раманівського зсуву перед зануренням у 3% NaCl. Смугу 1305 см^{-1} , що спостерігається для зразка, характерна для $\gamma\text{-FeOOH}$. Для продуктів корозії, що експоновані у корозивному розчині із катехіном, галовою та хлорогеновою кислотами ідентифіковано три схожі піки раманівського зсуву при 1570 , 1495 і 1350 см^{-1} , відповідно, це свідчить, що продукти корозії в різних сполуках мають подібний хімічний склад. Мальвідин-3-О-глікозиду призводить до зсуву стаціонарного потенціалу в бік від'ємних значень ($E = -0,534\text{ В}$), зменшується швидкість як анодної, так і катодної реакції корозійного процесу і густини струму корозії ($I_{\text{кор}}$) в цілому до $5,63 \times 10^{-5}\text{ А/см}^2$. Вірогідно, для цих індивідуальних сполук також є можливим формуванням комплексних сполук, що блокують анодні ділянки на поверхні металу та призводить до зменшення $I_{\text{кор}} = 10\text{--}12 \times 10^{-5}\text{ А/см}^2$ (табл. 3.9). При використанні сульфур та нітрогенвмісних сполук — фенілізоціанату та індол-3-карбініолу, відбувається гальмування переважно катодної парціальної реакції, при цьому $I_{\text{кор}}$ зменшується та знаходиться в діапазоні $5,67\text{--}4,09 \times 10^{-5}\text{ А/см}^2$.

Таблиця 3.9 – Поляризаційні анодна та катодні криві на сталі 20 у 0,5 М NaCl після 96 годин корозійного процесу, без інгібітору та при введенні сполук

Сполука	Поляризація, В $i = 9,7 \times 10^{-6}\text{ А/см}^2$		$E_{\text{кор.}}$	$I_{\text{кор}}, \text{ А/см}^2 \times 10^{-5}$
	ΔE	$-\Delta E$		
Без інгібітору	-	-	-0,508	20,6
Ліналоол	0,05	0,13	-0,554	7,76
2-фенілацетальдегід	0,06	0,11	-0,533	6,63
Тимол	0,05	0,12	-0,570	3,82
Гексаналь	0,04	0,11	-0,509	7,02
Мальвідин-3-О-глікозид	0,07	0,12	-0,534	5,63
Катехін	0,12	-	-0,415	11,1
Хлорогенова кислота	0,11	-	-0,404	12,2
Галова кислота	0,11	-	-0,449	10,4
Фенілізоціанат	-	0,10	-0,529	7,08
Індол-3-карбініол	-	0,10	-0,525	6,97
Суміш сполук*	0,1	0,12	-0,598	4,09

Після 96 годин витримки електродів у розчині, що містив суміш індивідуальних сполук, відбувається суттєвий вплив на кінетику протікання як анодної, так і катодної парціальних реакції корозійного процесу ($\Delta E = 0,1$ та $-\Delta E = 0,12$ В), $I_{\text{кор}}$ зменшується до $4,09 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$). Аналізуючи зразки із плівками за допомогою скануючої електронної мікроскопії, встановили, що після їх витримки у корозивному середовищі (0,5 М NaCl) на поверхні сталі утворюється захисна плівка різна за морфологією в залежності від групи органічних сполук, що використовуються як інгібітор (табл. 3.8). Характерним є суцільні плівки при використанні сполук терпенової групи та альдегідів, і формування більш неоднорідної структури при застосуванні фенольних кислот, сульфур та нітрогенвмісних сполук. На СЕМ зображеннях при використанні суміші органічних сполук, особливо чітко можна спостерігати формування по всій поверхні щільного шару.

Групи сполук рослинної сировини за фізико-хімічними властивостями, особливостями корозійно-електрохімічної поведінки та механізму захисної дії у повітряному та корозійному водному середовищі можна класифікувати на дві категорії:

1. Проявляють інгібуючу дію у повітряному та водному середовищі. Представлені терпеновими сполуками, альдегідами та кетонами. Механізм дії сполук адсорбційний, а ефективність захисту суттєво не змінюється зі збільшенням часу формування плівки або має пролонгований характер і з часом збільшується. Вузловим моментом у виявленні механізму дії останніх є зв'язок підвищення інгібувальної дії із адсорбційно-полімеризаційним процесом на поверхні металу/та або у розчині. Виходячи з можливості перетворення групи сполук можна розділити на наступні категорії:

- зазнають полімеризаційних перетворень на поверхні сталі — група монотерпенових фенолів. Інгібуюча дія підвищується при збільшенні тривалості формування плівки.

- зазнають часткового хімічного перетворення (окиснення на поверхні сталі/у об'ємі розчину) — група монотерпенові спирти, терпени (C_{10} - C_{15}), альдегіди. Ефективність захисної дії суттєво не змінюється при збільшенні тривалості формування плівки.

2. Проявляють інгібуючу дію у водному середовищі. Представлені всіма групами вторинних метаболітів рослинної сировини. Встановлені закономірності взаємозв'язку між особливостями механізму дії та інгібуючою дією свідчать, що важливим фактором, відповідальним за ступінь захисту ряду досліджених сполук, є здатність до часткових полімеризаційних перетворень на поверхні сталі/в об'ємі розчину.

З урахуванням, що рослинні екстракти є сумішшю основних груп сполук, проведено оцінку електрохімічної поведінки сталі при використанні суміші модельних сполук вказує, представників різних підкласів. Після 96 годин витримки зразка в розчині 0,5 М NaCl, що містив суміш сполук відбувається зсув стаціонарного потенціалу електрода в сторону від'ємних значень, і зміщується потенціал корозії (-0,598 В), значення поляризація анодного та катодного процесу складає $\Delta E = 0,1$ В та $-\Delta E = 0,12$ В, відповідно. Порівняння із результатами масометричних випробувань та наявність пролонгованого підвищення інгібуючої дії з часом вказує, що доцільним є проведення дослідження якісного складу корозійного розчину, що містить індивідуальні сполуки. Додатково методом РХ-МС досліджено компонентний склад водного корозійно-агресивного розчину, що містив суміш модельних сполук після 96 годин витримки, підтверджено, що в процесі корозії у водному середовищі суміш модельних сполук зазнає часткового хімічного перетворення (табл. 3.10). Ідентифікуються індивідуальні сполуки та продукти трансформації/хімічного перетворення та окиснення органічних сполук. Встановлено, що пролонгована часткова хімічна трансформація сполук в корозійному середовищі та/або на поверхні сталі забезпечує унікальність захисних властивостей суміші сполук і, вірогідно, буде ключовим моментом у виявленні

закономірностей механізму формування плівки і захисної дії рослинних екстрактів.

Отримані результати стали підґрунтям формування наукових основ створення інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук, згідно з якими цільовому виділенню з сировини підлягають переважно терпенові та поліфенольні групи сполук, а вплив кінетики формування плівки, що супроводжується частковими хімічними перетвореннями та впливає на протикорозійну ефективність є вузловим моментом при оцінці інгібіторних властивостей суміші сполук та встановленні механізму їх захисної дії.

Таблиця 3.10 – Ідентифіковані сполуки методом РХ-МС у 0,5 М NaCl, що містив суміш модельних сполук і витриманий 96 годин.

Rt, хв.	Сполука	Відносній вміст, %
3,95	<i>n</i> -хінон	4,1
6,96	(<i>R</i>)–(–)-карвон	7,4
7,49	(+)-оксид лімонену	5,2
7,62	Цитраль	1,8
11,34	Хлорогенова кислота	1,9
12,21	Галова кислота	2,1
14,31	Фенілізоціанат	1,5
14,48	Індол-3-карбініол	1,1
10,95	Катехін	1,9
14,51	Продукти полімеризації тимолу/карвакролу	3,5
14,31	Димер (епі)катехін-(4,800)-(епі)катехін	1,8
15,26	Мальвідин-3-О глюкозид–фенілацетальдегід альдегід	6,8

3.2 Визначення впливу розчинника на ефективність виділення груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини

При розробці інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук, першим етапом є виділення та кількісний аналіз однієї чи декількох прогнозовано інгібуючи ефективних груп сполук рослинної сировини у зазначених корозійних середовищах. Загально визнано, що компонентний склад, сумарний вихід

екстракції, а як наслідок і протикорозійні властивості, в першу чергу, залежать від типу розчинників та їх фізико-хімічних властивостей, другорядним є вплив способу/методу екстракції, часу екстракції, температури, методів інтенсифікації та інше, що впливає здебільшого вже на сумарну концентрацію екстрагованих сполук [301-310]. Тому першочерговим є вибір розчинника/суміші органічних розчинників для екстракції, що забезпечить ефективне вилучення однієї чи декількох групи природних органічних сполук. Для цього необхідно визначити вплив розчинника на ефективність виділення груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини. В розділі 1 показано, що іонні рідини [24] можуть виступати індивідуально як «зелені» інгібітори водночас іонної рідини (III типу), а саме низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР) є найсучаснішими «зеленими» екстрагентами для рослинної сировини. Тому для порівняння проведено вивчення екстракційної здатності сучасними «зеленими» розчинниками.

Класичним підходом для вибору розчинника, що буде ефективним для екстракції певної групи сполук у досліджуваного виду сировини, є екстракція декількома розчинниками, полярність яких поступово збільшується. Обрано по одному із розчинників в підгрупах, що відповідно до класифікації *Burdick & Jackson* [312] розташовані за збільшенням індексу полярності, що є відносною мірою ступеня взаємодії розчинника з різними полярними досліджуваними розчинами (Додаток В). Таким чином, досліджено вплив екстрагентів індекс полярності яких поступово збільшується: ізопропанол (*i*-PrOH), етилацетат (EtOAc), етанол (EtOH), метанол (MeOH), ацетон (Acetone), дистильована вода (H₂O). Досліджено жми винограду, абрикосу, персику, томату, смородини, гранату. Показники загального вмісту поліфенольних сполук та флавоноїдів, терпенів та алкалоїдів обрані як критеріальними параметрами ефективності застосування розчинника та представлено у табл. 3.11. Встановлено, що ефективність екстракції залежить від індексу полярності розчинників і для всіх досліджуваних типів сировини встановлено спільні закономірності:

Таблиця 3.11 – Вплив типу розчинника на екстракцію загального вмісту основних груп сполук з жомів плодово-ягідної сировини

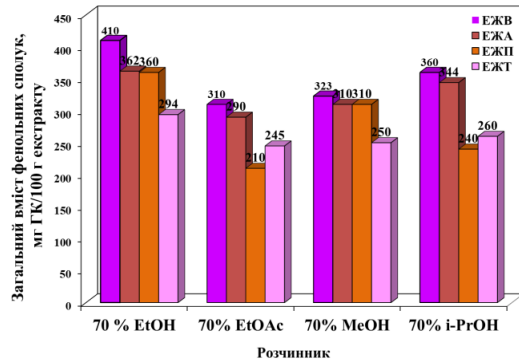
Розчинник	Загальний вміст фенольних сполук, мг ГК/100 г екстракту	Загальний вміст флавоноїдів, мг КВ/100 г екстракту	Загальний вміст терпеноїдів, %	Алкалоїдів, мг ГК/100 г екстракту	АОА, %	
					DPPH, %	ABTS, %
Жом винограду						
<i>i</i> -PrOH	120,1±0,05	11,2±0,02	2,25±0,02	0,12 ± 0,01	69,13	56,12
EtOAc	134,0±0,01	17,1±0,02	1,8±0,01	0,12 ± 0,01	41,12	58,11
MeOH	190,8±0,02	6,3±0,02	1,6±0,01	0,91 ± 0,01	54,36	58,13
Acetone	180,3±0,01	14,5±0,02	0,7±0,01	0,89 ± 0,01	55,11	58,12
EtOH	198,6±0,1	31,5±0,02	1,6±0,01	0,31 ± 0,01	77,21	58,42
H ₂ O	264,2±0,01	18,6±0,02	0,3±0,06	0,18 ± 0,01	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 абрикоса						
<i>i</i> -PrOH	68,4±0,05	4,8±0,02	2,44±0,02	0,19 ± 0,01	59,11	35,10
EtOAc	70,2±0,01	15,8±0,02	1,6±0,01	0,17 ± 0,01	54,33	30,12
MeOH	115,2±0,01	3,8±0,02	1,1±0,01	0,96 ± 0,01	57,11	34,55
Acetone	89,7±0,06	8,8±0,06	0,4±0,01	0,87 ± 0,01	55,12	40,11
EtOH	150,9±0,01	15,2±0,01	1,4±0,01	0,30 ± 0,01	62,31	43,25
H ₂ O	210±0,03	10,5±0,03	-	0,35 ± 0,01	56,25	34,20
HEP-4	80,75±1,75	4,74±01,20	-	-	59,01	31,78
Жом персика						
<i>i</i> -PrOH	62,3±0,01	3,8±0,01	2,04±0,02	0,17 ± 0,01	60,33	34,11
EtOAc	71,2±0,05	14,6±0,01	1,48±0,01	0,16 ± 0,01	55,12	30,45
MeOH	110, ±0,05	3,7±0,01	1,0±0,01	0,88 ± 0,01	57,73	34,89
Acetone	71,2±0,05	7,6±0,01	0,4±0,01	0,75 ± 0,01	55,19	30,12
EtOH	151,9±0,06	10,3±0,06	1,1±0,01	0,31 ± 0,01	67,12	36,22
H ₂ O	212±0,03	6,1±0,03	0,1±0,06	0,38 ± 0,01	57,36	30,15
Жом томату						
<i>i</i> -PrOH	81,2±0,05	5,7±0,03	3,14±0,02	0,27 ± 0,01	43,36	30,32
EtOAc	85,5±0,05	11,5±0,03	1,63±0,01	0,32 ± 0,01	44,84	33,65
MeOH	110,9±0,05	3,1±0,03	1,0±0,01	1,11 ± 0,01	44,56	40,12
Acetone	86,7±0,05	7,2±0,03	0,4±0,01	1,05 ± 0,02	42,33	39,56
EtOH	178,9±0,1	10,5±0,03	1,4±0,01	0,47 ± 0,02	44,15	43,23
H ₂ O	146±0,03	5,8±0,03	0,1±0,06	0,23 ± 0,03	34,25	40,12
HEP-3	39,10 ± 1,15	21,15 ± 1,20	-	-	74,21	44,50
HEP-4	51,75 ± 1,15	17,31 ± 1,20	-	-	70,11	45,80
Жом смородини						
<i>i</i> -PrOH	135,1±0,05	21,6±0,02	0,6±0,02	0,37 ± 0,01	59,13	46,12
EtOAc	174,0±0,01	27,5±0,02	0,4±0,01	0,42 ± 0,01	41,12	44,11
MeOH	240,8±0,02	7,8±0,02	0,2±0,01	1,01 ± 0,02	44,36	47,13
Acetone	290,3±0,01	28,5±0,02	0,4±0,01	0,95 ± 0,02	45,11	39,12
EtOH	288,6±0,1	44,5±0,02	0,6±0,01	0,47 ± 0,02	68,31	40,42
H ₂ O	384,2±0,01	29,6±0,02	-	0,23 ± 0,03	55,63	45,14
Шкірка гранату						
<i>i</i> -PrOH	73,1±0,01	10,8±0,01	0,96±0,02	0,37 ± 0,01	63,36	40,32
EtOAc	81,0±0,05	21,6±0,01	1,04±0,01	0,42 ± 0,01	54,84	37,65
MeOH	120,5 ±0,05	11,7±0,01	0,63±0,01	1,01 ± 0,02	50,16	48,12
Acetone	81,6±0,05	9,6±0,01	0,45±0,01	0,95 ± 0,02	47,33	43,56
EtOH	161,7±0,06	21,3±0,06	0,9±0,01	0,47 ± 0,02	57,15	53,23
H ₂ O	228,6±0,03	16,1±0,03	-	0,23 ± 0,03	50,25	46,12

1) Ефективність виділення поліфенольних сполук збільшується, а терпенових сполук зменшується із підвищенням полярності екстрагенту у напрямку: $i\text{-PrOH} < \text{EtOAc} < \text{EtOH} < \text{MeOH} < \text{Acetone} < \text{H}_2\text{O}$;

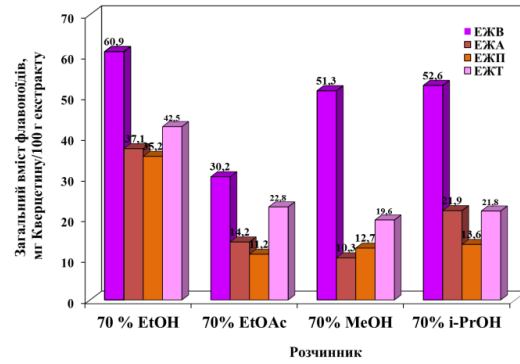
2) Зі збільшенням в екстракті загального вмісту поліфенольних сполук, флавоноїдів та терпенів АОА екстрактів підвищується. Більш ефективні для екстракції поліфенольних сполук є більш полярні розчинники, такі як EtOH, MeOH, Acetone, вода, а для флавоноїдів — EtOAc та EtOH. Встановлено, що $i\text{-PrOH}$ та EtOAc є найбільш ефективним для вилучення сумарної кількості терпенових сполук. Ацетон, полярний апротонний розчинник, не міг утворювати водневі зв'язки, що вірогідно і знизило розчинність поліфенолів, і, отже, був найменш ефективним розчинником для вилучення поліфенольних сполук серед інших полярних розчинників. Встановлено, що НЕР більш ефективний для екстракції поліфенольних сполук, однак спостерігається обмеженість екстрактивної здатності терпеноїдів та неможливість варіювання полярності таких типів розчинників та формування екстракційних сумішей.

Сучасні результати свідчать про те, що більшість флавоноїдів у сировині менш полярні або напівполярні за своєю природою. Отже, основна відмінність у вмісті флавоноїдів, вилучених з розчинників, пов'язана з різницею в полярності цих розчинників, що впливає на розчинність флавоноїдів із сировини. Деякими вченими прослідковується типова залежність ефективності екстракції фенольних сполук та флавоноїдів для інших типів рослинної сировини при використанні вище зазначених розчинників [312–316]. Оскільки поліфенольні сполуки у складі рослинної сировини можуть буди у вигляді агліконів та глюкозидів, то відповідно до літературних даних [317] для екстракції цікавих для нас природних органічних сполук, таких як поліфенольні сполуки із глюкозидним залишком, більш ефективним буде використання полярних розчинників із помірною полярністю, а саме 60–80% водні розчини. Тому наступні дослідження фокусуємо на переліку розчинників, що є перспективними для вилучення

декількох груп природних органічних (поліфенольних та терпенових сполук): *i*-PrOH (ІІІ–3,9), EtOH (ІІІ–5,2), MeOH (ІІІ–5,1), EtOAc (ІІІ–4,4). Залишаємо у переліку *i*-PrOH оскільки він є найбільш ефективним для вилучення терпенових сполук, та декілька представників помірно полярних розчинників, що ефективні для поліфенольних сполук EtOH (ІІІ–5,2), MeOH (ІІІ–5,1), EtOAc (ІІІ–4,4). Із переліку представників плодово-ягідних культур сфокусуємо увагу на сировині, в якій за попередніми дослідженнями (табл. 3.11) встановлено збалансовано достатньо високий вміст як поліфенольних, так і терпенових сполук: жоми винограду, абрикосу, персику та томату. Результати дослідження залежності ефективності екстракції основних груп сполук помірно полярними водними розчинами: *i*-PrOH, EtOH, MeOH, EtOAc (70 % ІІІ — 5,79–6,7) представлено на рис. 3.6. Найбільш ефективними для екстракції поліфенольних сполук є *i*-PrOH, EtOH. Для рослинних екстрактів значення загального вмісту фенольних сполук варіюється в залежності від використаного розчинника. Більша концентрація загального вмісту флавоноїдів зафіксовано також розчинах *i*-PrOH, EtOH, що корелює із дослідженнями закордонних вчених відносно інших типів рослинної сировини [306]. Із врахуванням концепції створення «зелених» інгібіторів корозії на сонові природних органічних сполук, надалі із переліку досліджуваних розчинників близьких за фізико-хімічними та екстракційними властивостями обрано більш екологічно безпечні, та корозійно неагресивні, а саме *i*-PrOH, EtOH, H₂O, а для ефективного вилучення декількох групи сполук вторинних метаболітів, що забезпечать вилучення широкого спектру речовин, доцільно подальше їх поєднання у трикомпонентну систему екстрагентів. Оптимізація трикомпонентної суміші передбачає, дослідження впливу зміни співвідношення екстрагентів у двокомпонентних системах *i*-PrOH:H₂O, EtOH:H₂O, EtOH:*i*-PrOH, на кількісний вміст групи сполук та їх якісний склад.



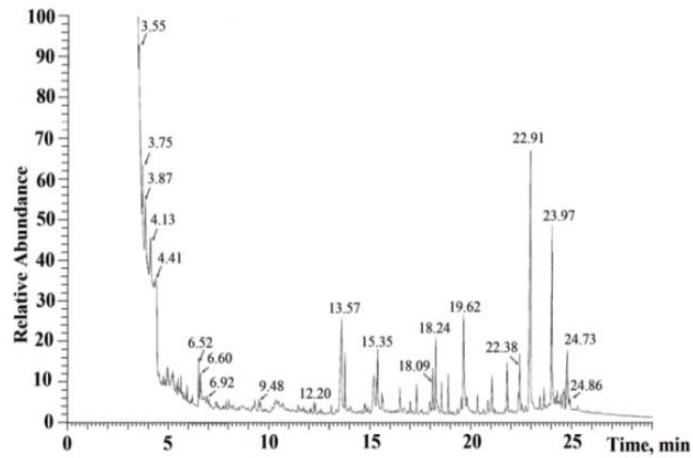
а



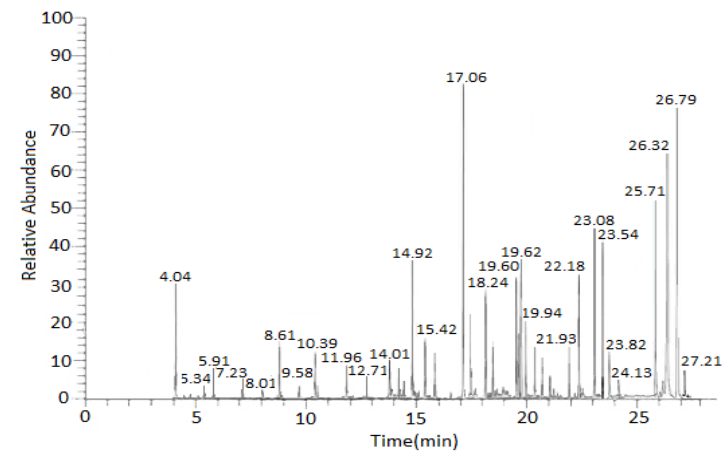
б

Рисунок 3.6 – Загальний вміст фенольних сполук (а) та флавоноїдів (а) екстрагованих із рослинної сировини в залежності від типу розчинника.

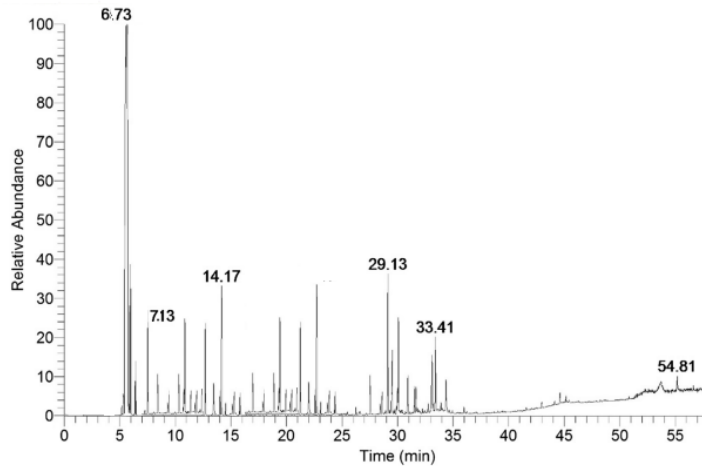
Ідентифікація якісного компонентного складу, надалі дасть можливість за теоретично визначеними значеннями індексів розчинності індивідуальних сполук методом комп'ютерного моделювання у програмі COSMO-RS, спрогнозувати ефективність вилучення при різних концентраціях у системах екстрагентів EtOH:H₂O; *i*-PrOH:H₂O та EtOH:*i*-PrOH та порівняти їх із експериментальними. Визначення компонентного складу *i*-PrOH екстрактів рослинних відходів, проводили методом ГХ-МС (рис. 3.7–3.9, табл. 3.12–3.14). Для всіх досліджуваних видів рослинної сировини перелік основних класів сполук, що екстрагується *i*-PrOH є типовим, варіюється відносний відсотковий вміст або представники певних класів сполук. В доміантній кількості присутні альдегіди (14–52%), кетони (2,67–8,28%), спирти (2,8–10,8%), терпени/монотерпенові феноли (9,59–30,31%), насичені та ненасичені жирні кислоти (9,85–21,48%). Альдегіди представлені насиченими (гексаналь (5,32–15,82%), гептаналь (2,8–8,7%), нонаналь (2,0–7,0%), бутаналь (4,8%), 2,4-гексادیєналь (3,7–4,5%) та ароматичними альдегідами (бензойний альдегід (1,94–5,9%), фенілацетальдегід (1,29–6,5%), ванілін (3,45%), бузковий альдегід (2,8%), 2-фурфуральдегід (1,1–5,8%).



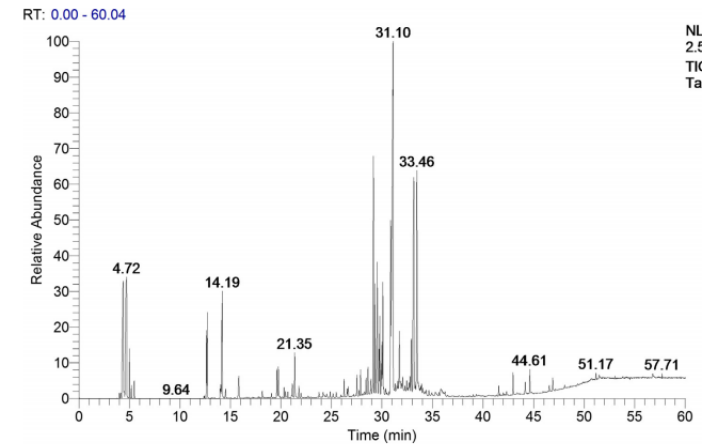
а



б



в



г

Рисунок 3.7 – Хроматограма ГХ-МС аналізу компонентного складу *i*-PrOH EJВ (а), EJА (б), EJП (в), EJТ (г).

Таблиця 3.12 - Відносний вміст сполук рослинних екстрактів отриманих *i*-PrOH

Тип рослинної сировини	Альдегіди										Естери			Спирти	
	Гексаналь	Гептаналь	(E,E)-2,4Гексациналь	2-фенілацетальдегід	Бутаналь	Нонаналь/Октаналь	бензальдегід	ванілін	Бузковий альдегід	Фурфуральдегід	Бутилацетат	Фенілацетат	Гексилацетат	1-гексанол	(Z)-3-гексенол/(E)-2-гексенол
Жом винограду	9,1 %	8,7 %	-	6,5 %	4,8 %	7,0 %	5,9%	3,45%	2,8%	3,9%	0,7%	0,9%	1,2%	-	2,8%
Жом персику	15,2 %	2,8 %	4,8 %	6,4 %	-	2,0%	5,2%	-	-	5,8%	1,1%	1,7%	5,9%	2,1%	3,39%
Жом абрикосу	5,32 %	3,65 %	3,7 %	1,29 %	-	-	1,94%	-	-	2,6%	0,1%	0,8%	5,1%	5,67%	1,03%
Жом томату	8,7 %	3,02 %	4,9 %	3,6 %	-	4,1%	5,7%	-	5,5%	1,1%	0,3%		1,9%	8,9%	
		< 5%	<5-10%	<10-11 %					< 5%	<5-10%	< 10-15%				

Тип рослинної сировини	Кетони			Терпени/Монотерпенові феноли							Кислоти			
	β -іонон	3-октанон	6-метил-5-феніл-2-он	D-Лімомен	ліналоол	(β -циклоцитраль	Тимол	Карвакрол	гераніол	α -Терпеніол	лінолева кислота	Пальмітинова кислота	Оліїнова кислота	Стеаринова кислота
Жом винограду	2,67%	-	-	1,6%	1,7%	-	5,75%	4,13%	2,3%	10,7%	4,2%	5,4%	6,1%	-
Жом персику	2,2%	1,7%	2,7%	7,3%	5,08%	3,7%	12,2%	3,12%	2,7%	8,8 %	2,6%	3,4%	3,85	-
Жом абрикосу	3,95%	1,3%	3,4%	3,10%	3,06%	5,17%	10,82%	2,25%	8,54%	10,82%	3,2%	4,4%	4,8%	6,02%
Жом томату	3,11%	2,7%	2,47%	1,1%	2,2%	1,9%		1,29%	3,1 %		2,94%	9,82%	8,72%	-
	> 5%	<5-10%	<10-15%			>5%	<5-10%	<10-15%			< 5%	<5-10%	<10-15%	

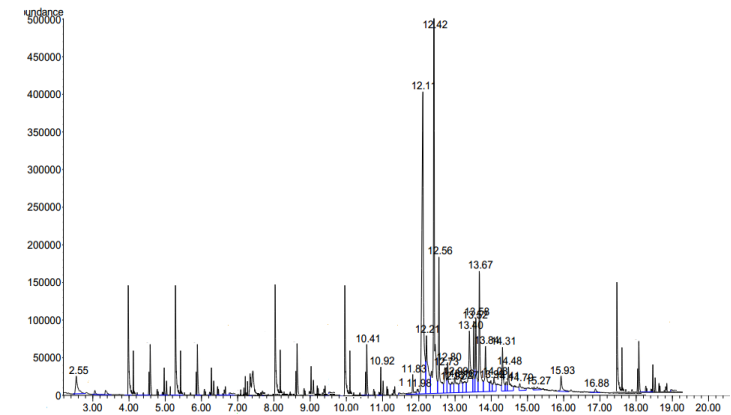
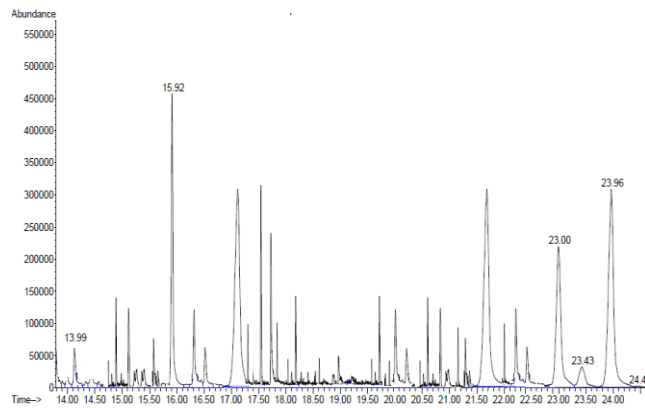
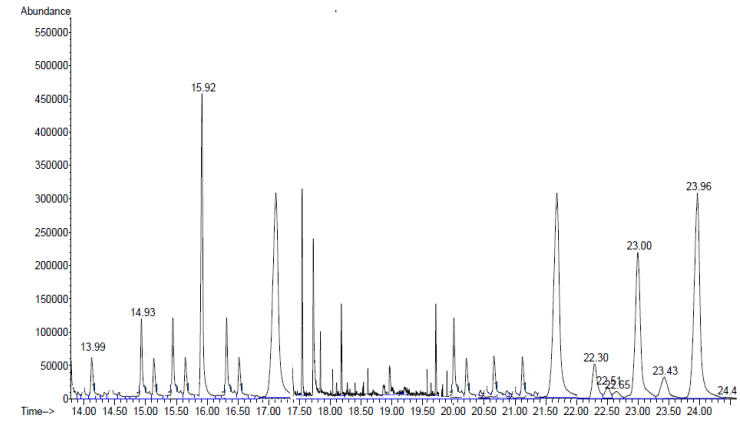
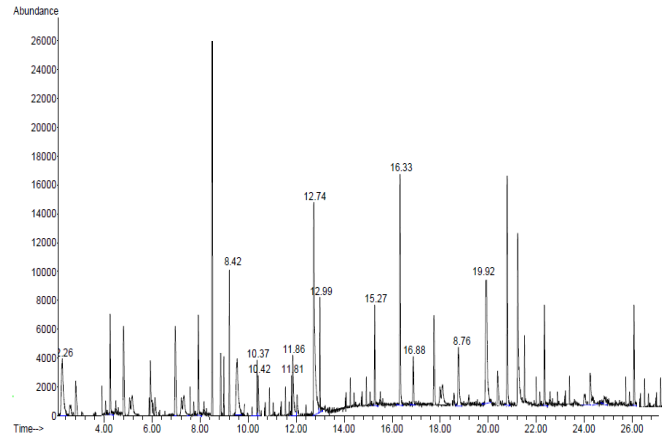
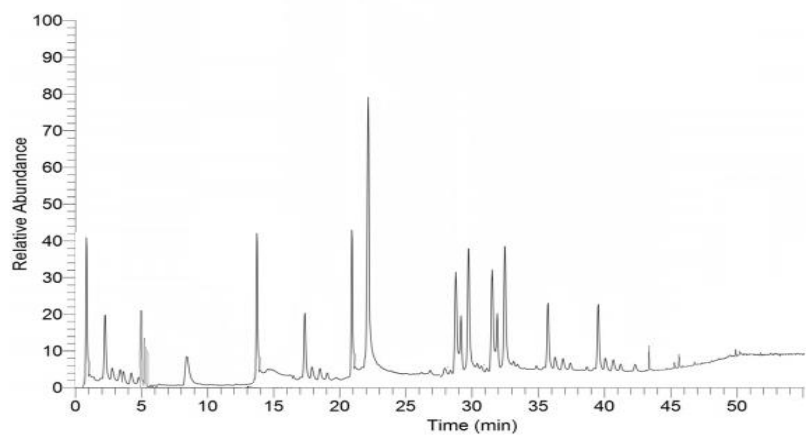


Рисунок 3.8 – Хроматограма РХ-МС аналізу компонентного складу водного ЕЖВ (а), ЕЖА (б), ЕЖП (в), ЕЖТ (г).

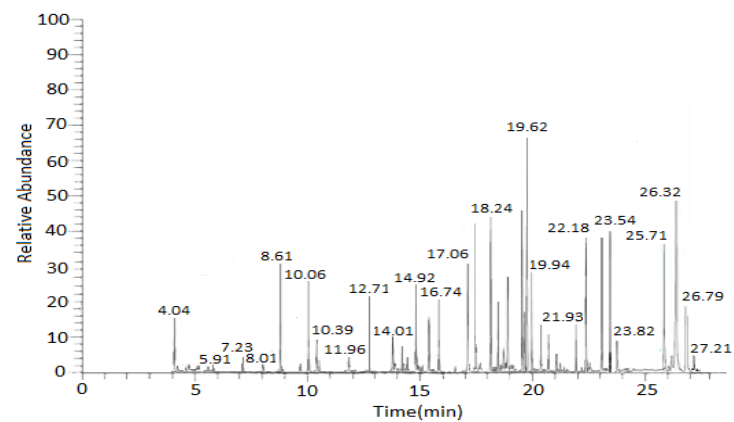
Таблиця 3.13 – Відносний вміст сполук рослинних екстрактів отриманих водою

Тип рослинної сировини	Фенольні кислоти												
	Оксикоричні кислоти							Гідроксибензойні кислоти					
	<i>n</i> -Кумарова	Фрулова	Кавава	Синапінова	Хлорогенова	Неохлорогенова	Quinic acid	3-Гідроксибензойна кислота	4-Гідроксибензойна кислота	Бензойна кислота	3,4,5-тригідроксибензойна кислота (галова)	Протикатехінова кислота	1-Кафеойлхінова кислота
Жом винограду	9,2%	3,7%	3,9%	3,2%	-	-	-	4,2%	4,5%	4,1%	4,5%	1,4%	-
Жом персику	5,6%	4,7%	8,2%	4,6%	4,2%	1,5%	1,4%	-	4,1%	-	1,8%	7,7%	4,6%
Жом абрикосу	2,1%	3,7%	5,2%	0,8%	6,8%	2,9%	3,1%	-	3,8%	-	2,1%	3,8%	5,4%
Жом томату	11,8%	1,13%	4,77%	-	12,36%	3,8%	-	-	1,8%	2,2%	1,21%	2,8%	-
	< 5%	>5-10%	<10- 15%					< 5%	> -10%	> 1-5%			

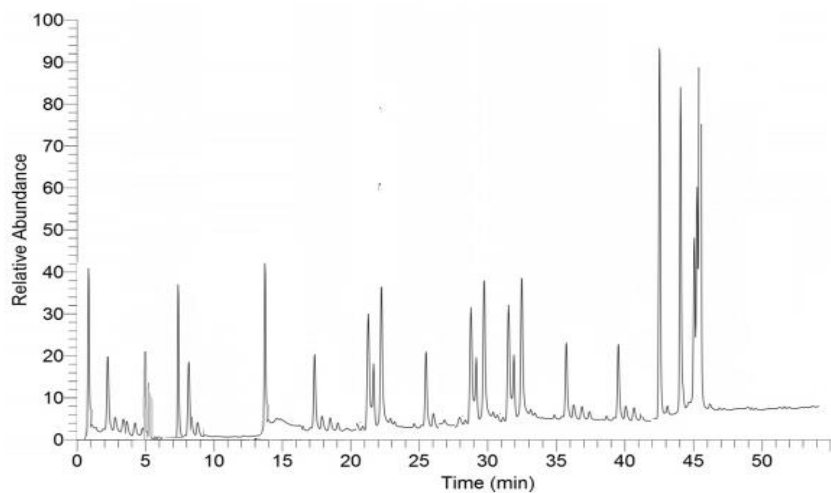
Тип рослинної сировини	Флавоноїди											
	Антоціани/Антоціанидин						Катехіни	Флаванолі				
	дельфідин 3-О-глюкозид	мальвідин 3-О-глюкозид	3-О-глюкозид/піаніди n-3-О-рутинозид	пеонідин-3-О-глюкозид	дельфідин	проціанідин В1	(+)-катехін/Епікатехін	кверцетин-3-о-глюкозид, кверцетин-3-о-рутинозид	кемпферол/кемпферол-3-о-глюкозид	рутин	Мірицитин	Нарингін
Жом винограду	6,5%	4,4%	4,6%	2,6%	-	6,8%	2,8/3,7%	4,6/4,9	2,1/5,9	2,7%	2,5%	0,7%
Жом персику	-	1,3%	1,2%	2,1%	6,4%	4,7%	5,8/7,2%	6,8%	4,7%	4,8%	3,2%	3,4%
Жом абрикосу	-	3,8%	5,7%	3,1%	1,8%	5,5%	4,8/3,2%	4,9%	3,4/4,0%	4,5%	-	5,5%
Жом томату	-	-	4,1	-	-	5,28%	5,74%	12,7%	7,51%	6,8%	2,2%	4,2%
	> 5%	<5-10%	< 10-15%				> 5%	<5-10%	<10-15%	>5%	<5-10%	< 10-15%



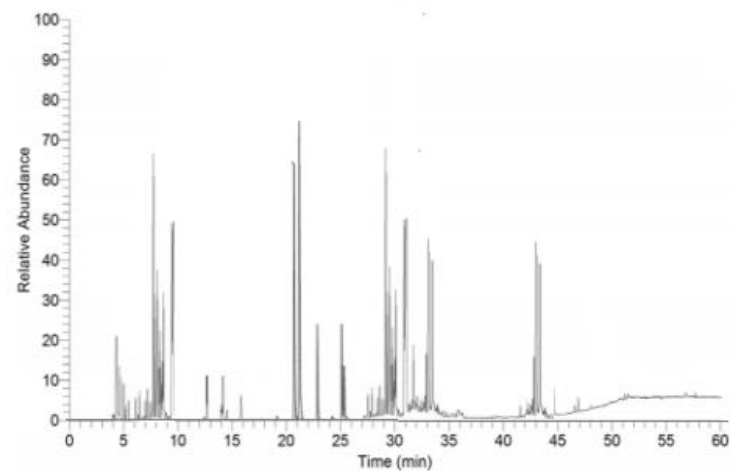
а



б



в



г

Рисунок 3.9 – Хроматограма ГХ-МС аналізу компонентного складу EtOH: ЕЖВ (а), ЕЖА (б), ЕЖП (в), ЕЖТ (г).

Таблиця 3.14 – Відсотковий вміст сполук етанольного ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП, ЕЖТ

Тип рослинної сировини	Альдегіди						Спирти		Фенольні кислоти								Терпени/Монотерпенові феноли			
	Гексаналь	Гепталь	(Е,Е)-2,4НГ-гексаденаль	2-фенілацетальдегід	бензальдегід	Фуруфуральдегід	1-Гексанол	(Z)-3-гексанол/(Е)-2-гексанол	Оксикоричні кислоти				Гідроксibenзойні кислоти							
									n-Кумарова	Фірулова	Кавава	Синапінова	4-Гідроксibenзойна кислота	3,4,5-тригідроксibenзойна кислота (галлова)	Протикатехінова кислота	1-Кафеойлінова кислота	D-Лімонен	(β-циклоктраль	Тимол	Карвакрол
Жом винограду	1,7%	2,4%	-	2,0%	0,9%	3,9%	-	2,8%	1,6%	1,3%	1,7%	1,2%	4,5%	4,5%	1,4%	-	0,5%	-	3,75%	1,13
Жом персику	2,0%	1,5%	3,8%	2,1%	1,0%	5,8%	2,1%	3,39%	2,1%	2,1%	1,2%	1,8%	4,1%	1,8%	7,7%	+4,6%	1,2%	1,4%	3,5%	1,12
Жом абрикосу	1,02%	1,0%	2,6%	1,17%	0,75%	2,6%	5,67%	1,03%	2,1%	3,7%	1,6%	0,2%	3,8%	2,1%	3,8%	+5,4%	2,10%	2,3%	2,82%	1,1
Жом томату	1,7%	1,0%	2,0%	3,3%	0,8%	1,1%	1,9%	8,9%	0,6%	1,1%	1,3%	1,1%	1,3%	2,1%	1,1%	-	0,1%	0,5%	-	+1,29

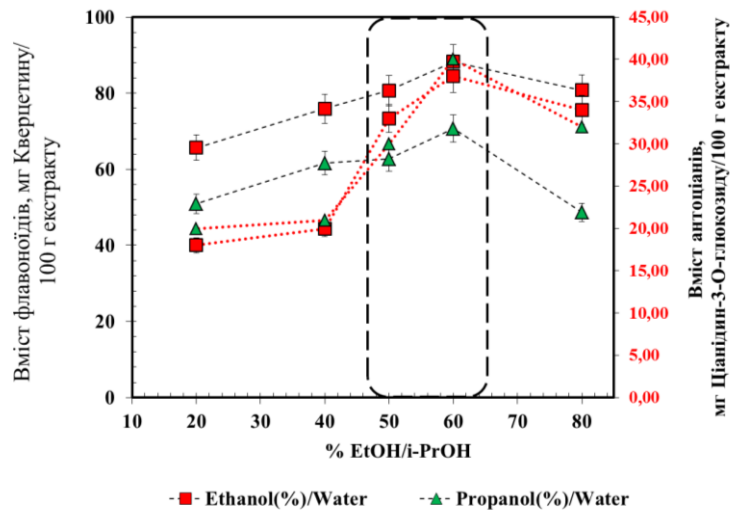
Тип рослинної сировини	Флавоноїди											Насичені та ненасичені жирні кислоти		
	Антоціани/Антоціанидин						Катехіни	Флаванолі				лінолева кислота	Пальмітинова кислота	Оліїнова кислота
	дельфінідин 3-О-глюкозид	мальвідин-3-О-глюкозид	3-О-глюкозид/ціанідин-3-О-рутинозид	Пеонідин-3-О-глюкозид	Дельфінідин	procyanidin B1		кверцетин-3-о-глюкозид, кверцетин-3-о-рутинозид	кемпферол/кемпферол-3-о-глюкозид	рутин	Мірицитин			
Жом винограду	2,5%	2,4%	4,6%	2,6%	-	4,8%	2,8/1,2%	2,5/2,4	2,1/5,9	2,7%	2,5%	4,7%	2,4%	2,1%
Жом персика	-	1,3%	1,2%	2,1%	6,4%	2,7%	2,1/1,2%	2,3%	4,7%	4,8%	3,2%	1,3%	3,4%	1,35%
Жом абрикосу	-	3,8%	1,7%	3,1%	3,5%	2,5%	2,5/3,2%	2,5%	3,1/4,0%	4,5%	-	1,5%	2,3%	1,7%
Жом томату	-	-	4,1%	-	-	1,28%	2,14	1,9%	5,28%	4,5%	2,2%	1,74%	2,72%	8,72%

Таблиця 3.15 – Антиоксидантна активність рослинних екстрактів отриманих різними розчинниками

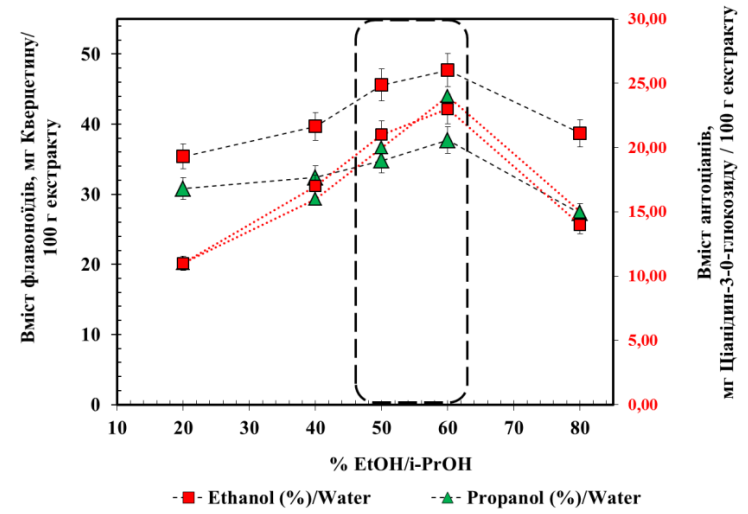
Екстракт	Загальна антиоксидантна здатність, еквівалент мг аскорбінової кислоти /г екстракту			Антиоксидантна активність за відновлювальною зданістю Fe(III)			Радикал-поглинальна ефективність відносно ДПФГ			Радикал-поглинальна ефективність відносно АБТС ⁺		
	% радикал поглинальна активність при 80 мг/мл											
	EtOH	<i>i</i> -PrOH	H ₂ O	EtOH	<i>i</i> -PrOH	H ₂ O	EtOH	<i>i</i> -PrOH	H ₂ O	EtOH	<i>i</i> -PrOH	H ₂ O
виноград	622,12	403,06	541,05	3,92	3,04	2,84	77,21	69,13	67,63	58,42	56,12	55,73
персик	440,01	380,01	410,35	3,08	2,95	2,32	62,31	59,11	56,25	43,25	35,10	34,20
абрикос	421,02	365,03	400,02	3,11	2,88	2,01	67,2	60,33	57,36	46,22	34,11	30,15
томат	370,25	310,11	340,25	2,18	1,94	1,63	44,15	43,36	34,25	43,23	30,32	40,12

Таблиця 3.16 – Розраховані індекси розчинності (log 10(X_RS)) сполук, визначених методом комп'ютерного моделювання COSMO-RS.

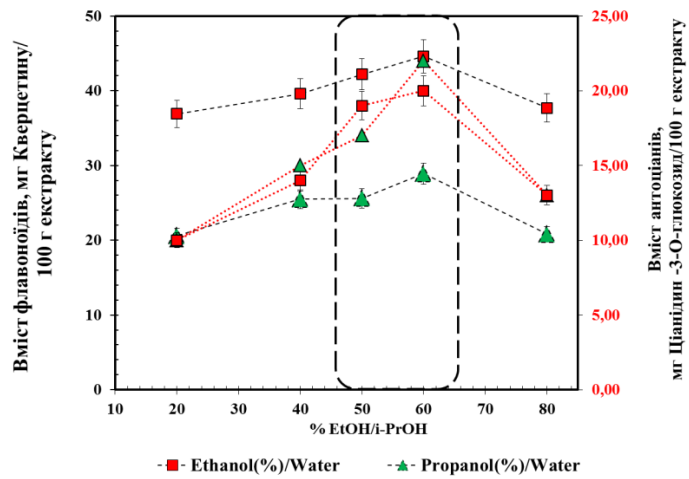
Сполуки	log 10(X_RS)	% EtOH у EtOH:H ₂ O							
Кавова кислота		-1,4567	-1,0774	-0,5565	-0,4053	-0,3601	-0,2642	-0,1567	0,00
Протокатехінова кислота		-1,4616	-0,9833	-0,6037	-0,4230	-0,4603	-0,3081	-0,2246	0,00
Катехін		-2,7149	-1,9934	-1,3541	-1,0035	-0,8908	-0,6694	-0,4045	0,00
Нарінгенін		-4,3570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



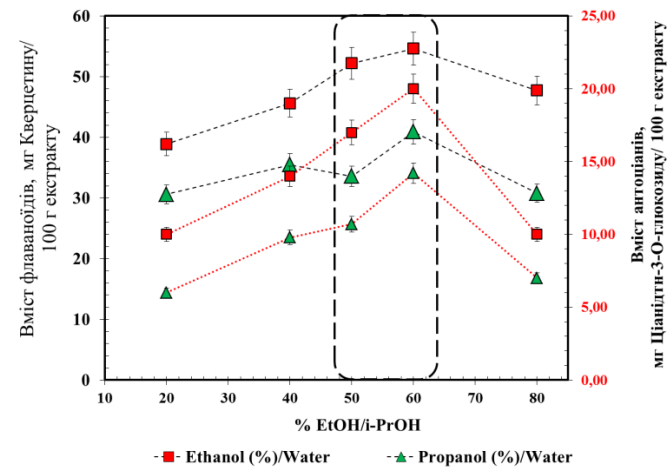
а



б



в



г

Рисунок 3.10 – Загальний вміст флавоноїдів та антоціанів у ЕЖВ (а), ЕЖА (б), ЕЖП (в), ЕЖТ (г) отриманих розчинниками.

У розглянутих екстрактах жомів ідентифіковані кетони. У екстрактах персика, абрикосу та томату ідентифіковано 3-октанон (1,3–2,7%) та ненасичений етильований кетон (сулкатон). У екстрактах персика та абрикоса також ідентифіковано ненасичений кетон — іонон. В досліджуваних екстрактах в значній кількості присутні терпени та монотерпенові феноли. В екстрактах спирти представлені одним або декількома зі спиртів: 1-гексаноном, (*Z*)-3-гексеноном або (*E*)-2-гексеноном. Особливістю ЕЖА та ЕЖП є наявність декалактонів (δ -делактоє, γ -делактон). У ЕЖТ ідентифіковано в мінорній кількості лікопін, що не ідентифікується в інших досліджуваних типах рослинної сировини і є характерним лише для екстракту томату. При екстракції водою основними класами сполук, що ідентифіковані є фенольні кислоти та флаваноїди.

Порівняльний аналіз компонентного складу водних (табл. 3.13) екстрактів свідчить, що для розглянутих жомів спільним є наявність оксикоричних кислот, гідроксибензойних кислот, флавонолів, катехинів та деяких антоціанів. Для ЕЖВ, відмінно від інших екстрактів ідентифіковано суттєву кількість антоціанів (дельфінідин-3-О-глюкозид, мальвідин-3-О-глюкозид, ціанідин-3-О-глюкозид/ціанідин-3-О-рутинозид, пеонідин-3-О-глюкозид та проціанідин В1), ідентифіковано у значній кількості антоціан — дельфінідин-3-О-глюкозид. ЕЖП та ЕЖА містять однакові антоціани (мальвідин-3-О-глюкозид, ціанідин-3-О-глюкозид/ціанідин-3-О-рутинозид та пеонідин-3-О-глюкозид). Всі досліджені рослинні екстракти містять флаваноїди, а саме кверцетин та/або кверцетин-3-О-глюкозид, кверцетин-3-О-рутинозид, кемпферол/кемпферол-3-О-глюкозид, рутин. ЕЖВ та ЕЖТ додатково містять мірицетин 2,5 та 2,2%, відповідно. Всі екстракти містять катехіни від 6,5 до 13,0% в залежності від типу рослинної сировини. Досліджено РХ-МС методом етанольний екстракт оскільки за попередніми дослідженнями для вилучення флавоноїдів він виявився найефективнішим (рис. 3.9, табл. 3.14.). Екстракти, отримані етанолом, містять порівняно з пропанольним складом суттєво зменшену сумарну кількість альдегідів, кетонів, терпенових сполук, та містять

деякі сполуки, що екстрагуються помірно полярними сумішами розчинників (водно-спиртовими розчинами) та ідентифіковані у водних екстрактах. Відносно пропанольного екстракту у водно-етанольному присутні флавоноїди, що корелює з кількісним методом аналізу при визначенні загального вмісту флавоноїдів у досліджуваних екстрактах. Узагальнюючи вплив індивідуальних розчинників на якісний склад отриманих екстрактів можна виділити ряд закономірностей:

- ізопропанол (*i*-PrOH) є найбільш ефективним для вилучення групи терпенових сполук вторинних метаболітів рослинної сировини та супутніх природних органічних сполук: альдегіди, кетони, естери, спирти.
- етанол (EtOH) забезпечує екстрагування переважно поліфенольних сполук (широкого переліку фенольних кислот, однак значно меншу кількість флавоноїдів та терпенових сполук) та зменшену кількість супутніх природних органічних сполук: альдегіди, кетони, естери, спирти.
- при екстракції водою (H₂O) відсутні група терпенових сполук, натомість присутній значний вміст та широкий перелік флавоноїдів.

Наявність кореляційного зв'язку між антиоксидантними властивостями та їх інгібіторними/протикорозійними властивостями використаний для оцінки впливу розчинника на АОА, % рослинних екстрактів. Отримані результати (табл. 3.15) вказують, що всі екстракти проявляють АОА здатність, однак EtOH екстракти, порівняно з екстрактами, що отримані *i*-PrOH та H₂O мають більш високі значення загальної антиоксидантної активності, що визначені різними загальноприйнятими методами. Таким чином можна вважати, в методиці розробки інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук, першочергово доцільно проводити екстракцію EtOH, що виступить як розчини для скринінгової оцінки наявності груп сполук вторинних метаболітів та АОА, на основі яких далі варіювати екстракцію розчинником із необхідною полярністю для вилучення збільшеної кількості цільових груп сполук. Ідентифікація якісного компонентного складу, тепер дає можливість теоретично визначити/розрахувати значення індексів розчинності основних

індивідуальних сполук у досліджуваних подвійних системах i -PrOH/H₂O, EtOH/H₂O методом комп'ютерного моделювання у програмі COSMO-RS та спрогнозувати найбільш ефективно співвідношення двокомпонентних систем екстрагентів та порівняти їх із експериментальними результатами. Відповідно до теоретичних квантово-хімічних розрахунків та експериментальних досліджень із групи фенольних сполук вторинних метаболітів, саме флавоноїди проявляють більш високі протикорозійні властивості у водних середовищах. Відповідно до літературних даних для екстракції саме флавоноїдів із ряду поліфенольних сполук ефективним є застосування розчинників збільшеної полярності, ніж 70 % водні розчини полярних розчинників, а саме 50–60%, тому критеріальним параметром для порівняння із теоретичними розрахунками індексів розчинності обрано кількісний вміст поліфенольних сполук та флавоноїдів/антоціанів, що кількісно визначені при використанні різного ступеня розведення бінарних сумішей i -PrOH, EtOH водою. На основі теоретичних (COSMO-RS) (табл. 3.16) та експериментальних досліджень (рис. 3.10) встановлено, що для більш ефективної екстракції флавоноїдів та фенольних кислот у групі поліфенольних сполук ефективно використання бінарних систем: 60–70 % розчинів i -PrOH/H₂O, EtOH/H₂O. Значення відносної розчинності $\log_{10}(x_{RS})$ показано в табл. 3.16. Логарифм найкращої розчинності встановлено рівним 0, тоді найкращим розчинником для екстракції речовин був етанол/ізопропанол (100 %), який, береться за еталон, а всі інші розчинники наводяться відносно нього. Таблиця 3.16 результатів містить теоретично розраховані значення відносної розчинності досліджуваних сполук у системі розчинників: значення із зеленим кольором, вказують на те, що ці розчинники мають вищий індекс розчинності (від 0 до -1), коли порівняно з іншими % етанол/вода в системі розчинників; жовтий колір вказує на середній індекс розчинності (-1 до -4), тоді як значення червоного кольору вказують на низький індекс розчинності (> -4). За розрахунками фенольні кислоти є найбільш розчинним із групи досліджених поліфенольних сполук у системі розчинників. Фенольні кислоти мають високий індекс розчинності від EtOH

(100 %) та *i*-PrOH (100 %) до суміші EtOH:H₂O (50:50) та *i*-PrOH:H₂O (50:50) демонструють помірну розчинність в іншій частині системи розчинників, навіть у воді (100 %). Що стосується класу флавоноїдів, то флавони (нарінгенін) та флавоноли (кверцетин) мають кращі значення порівняно з антоціанінами, демонструючи низький індекс розчинності лише в EtOH:H₂O (10:90) *i*-PrOH:H₂O (20:90) та воді (100%). Антоціани ціанідин-3-О-глюкозид та пеонідин-3-О-глюкозид мають найнижчі значення розчинності, з високою розчинністю лише в EtOH (100%) та *i*-EtOH:H₂O (90:10), але вони все ще підтримують прийнятне середовище та індекс розчинності між EtOH:H₂O (60:40) і EtOH:H₂O (50:50). Найефективнішими для вилучення загально вмісту флавоноїдів виявились бінарні системи EtOH/H₂O та *i*-PrOH/H₂O (50:50), а також системи EtOH/H₂O та *i*-PrOH:H₂O (60:40). Отримані результати узгоджуються з літературними даними, де для широкого переліку різних типів рослинної сировини найефективнішими є використання водних розчинів саме етанолу [308–309]. Аналіз літературних даних свідчить, що екстракти із вмістом альдегідів, кетонів, терпенових сполук/монотерпенових фенолів, естерів, спиртів, зазвичай ефективні при їх використанні як леткі/парофазні інгібітори корозії та мають ефективність у нейтральних водних розчинах, оскільки можуть забезпечити бар'єрний механізм захисної дії шляхом формуванні адсорбційної плівки. Для отримання системи екстрагенти із оптимальним якісним та кількісним складом необхідно провести оптимізація складу суміші екстрагенту для досліджуваних видів рослинної сировини на основі отриманих експериментальних даних. Доцільна подальша ефективність поєднання індивідуальних розчинників *i*-PrOH, EtOH, H₂O у трикомпонентну систему екстрагентів.

3.3 Оптимізація складу суміші екстрагента для досліджуваних видів рослинної сировини

Оптимізацію складу трикомпонентної суміші для досліджуваних типів рослинної сировини проводили симплексним методом на основі попередніх

експериментальних даних, що наведено у пункті 3.2 для індивідуальних розчинників (*i*-PrOH, EtOH, H₂O) та додатковому кількісному визначенні загального вмісту фенольних сполук та ГХ-МС аналізу вмісту терпенових сполук. Узагальнюючи результати оптимізації складу суміші екстрагенту за критеріальними параметрами вмісту поліфенольних сполук та вмісту летких сполук та з урахуванням мети підбору екстрагенту, що сукупно сприяв би вилученню широкого переліку вище зазначених класів сполук, система екстрагенту *i*-PrOH:EtOH:H₂O у співвідношенні у діапазоні пропанолу — 50–40%; етанолу — 25–30%; води — 15–25% за розрахунками на основі експериментальних даних прогнозовано очікується найоптимальнішою (рис.3.11–3.13).

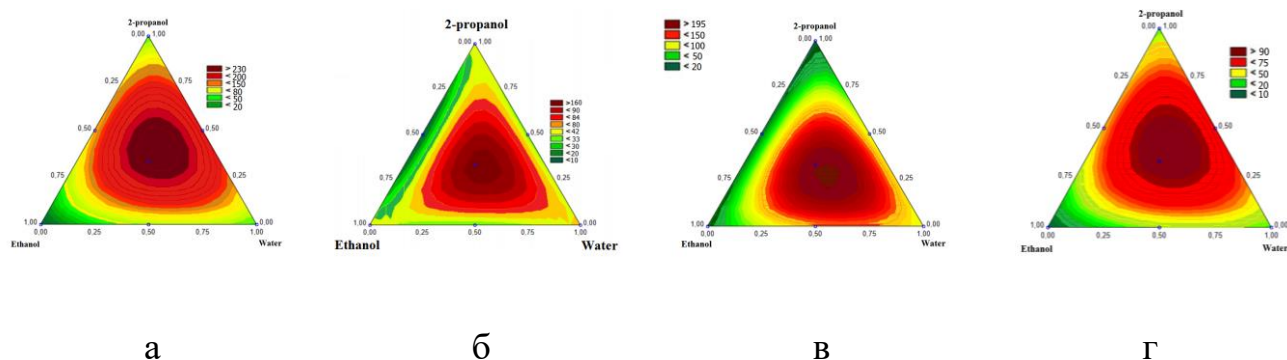


Рисунок 3.11 – Ізолінії на симплексному трикутнику залежності загального вмісту фенольних сполук від складу екстрагенту для жомів винограду (а), абрикоса (б), персика (в) та томата (г).

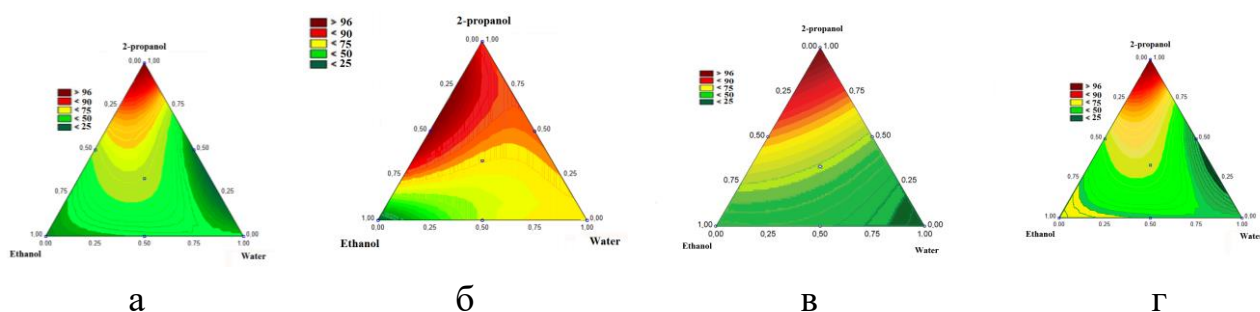


Рисунок 3.12 – Ізолінії на симплексному трикутнику залежності загально вмісту терпенових сполук за результатами ГХ-МС для жомів винограду (а), абрикоса (б), персика (в) та томата (г).

Побудовані і реалізовані відповідні симплекс решітчасті плани де у якості функцій відгуку обрано інгібуючу дію (рис. 3.13). Встановлено залежність

ступеня захисту сталі у водних розчинах (NaCl) та в умовах атмосферної корозії (умови періодичної конденсації вологи) від складу розчинника що використовується для екстракції рослинної сировини. Ефективність інгібування визначена за гравіметричним методом протягом 20 діб. Підтверджено, що достатня ефективність інгібування очікується при використанні екстрактів, отриманих оптимізованим складом розчинника, система екстрагента i -PrOH:EtOH:H₂O у співвідношенні у діапазоні пропанолу — 50–40%:етанолу — 25–30%:води — 15–25%.

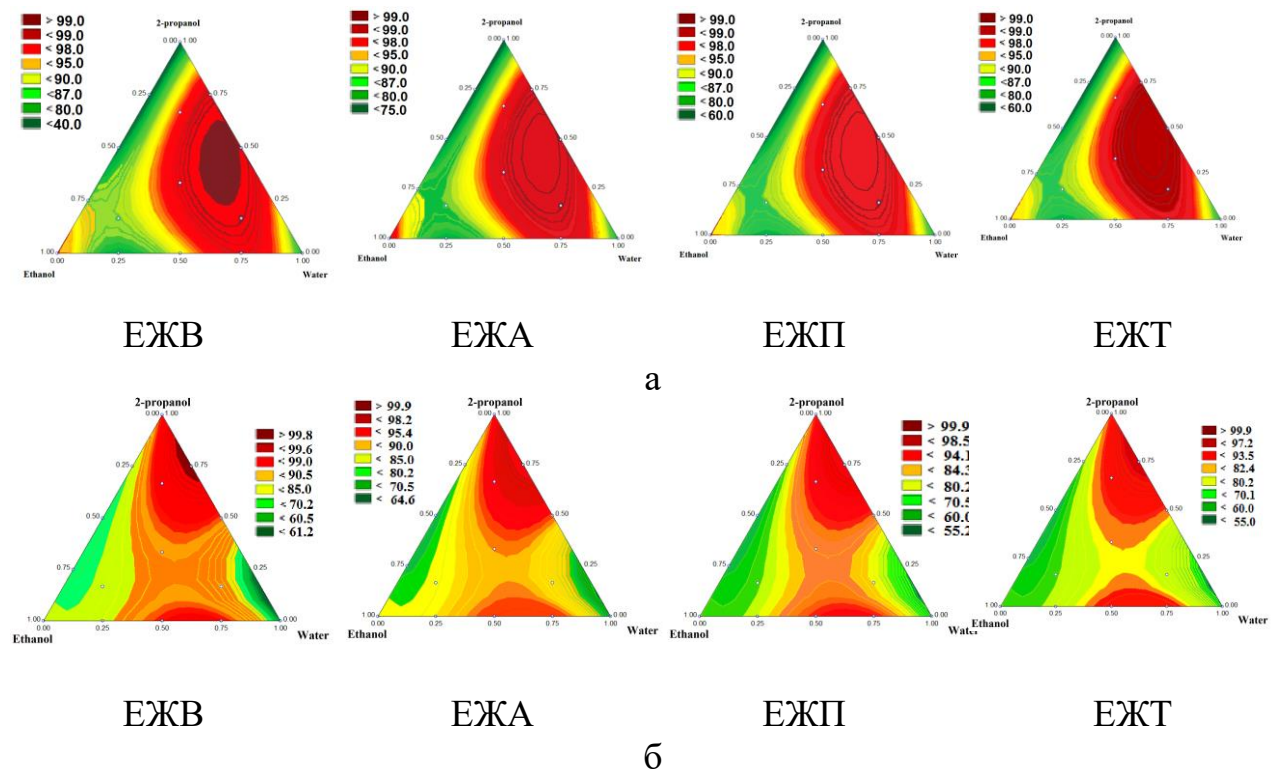


Рисунок 3.13 – Ізолінії на симплексному трикутнику залежності ступеня захисту сталі у водному розчині (а) та в умовах атмосферної корозії (б) від складу розчинника i -PrOH-EtOH-H₂O якими проведено екстракцію.

Із урахуванням встановлених відсоткових частин складових суміші екстрагентів розраховані значення індексів полярності для системи варіюються від 5,8–6,7. Для подальшого використання обрана система у співвідношенні i -PrOH:EtOH:H₂O/45:30:25 (індекс полярності 6,37) як оптимальна і надалі використовувалася як розчинник для екстракції рослинної сировини та для оцінки інгібувальної ефективності у різних корозійних середовищах як інгібітор корозії комплексної дії. Встановлено, що оптимальним є використання

системи екстрагентів $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}$ 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. Співставленням областей оптимумів із побудовою симплекс решітчастих планів де у якості функцій відгуку обрано інгібуючу дію (рис. 3.13) встановлено, що критеріальними параметрами компонентного складу екстрактів для їх використання як багатофункціональних інгібіторів є загальний вміст фенольних сполук на рівні 90–150 мг екстракту, флавоноїдів 22–56 мг екстракту та 70–96 мг терпенових сполук на 100 екстракту, загальна антиоксидантна активність в межах 350–470 еквівалент мг аскорбінової кислоти/г екстракту (мг АСК/г екстракту).

Даний підхід щодо застосування $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}/45:30:25$ було використано, для екстракції рослинної сировини інших представників продуктів переробки плодово-ягідних культур, та суміші агропромислових відходів [330] та таніновмісної сировини [332] (табл. 3.17, рис. 3.14).

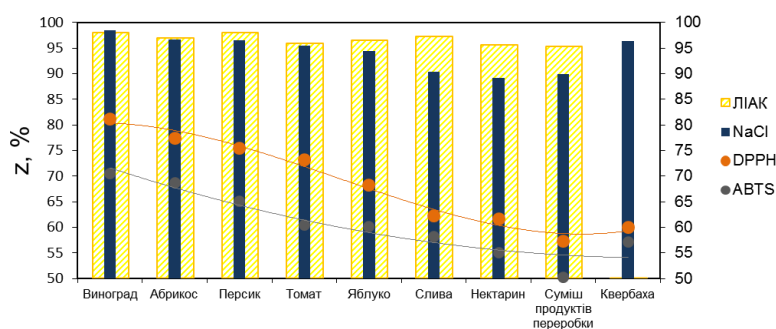


Рисунок 3.14 – Ступінь захисту (%) сталі 3 та антиоксидантна здатність (відносно радикалів) при дослідженні екстрактів як інгібіторів корозії сталі комплексної дії (21 доба протикорозійних випробувань). Умови досліджень: водне середовище 3% NaCl, C = 1,5 мл/л, T = 20 °C; атмосферна корозія — періодична конденсація вологи, час формування плівки 72 години.

Встановлено високу ефективність інгібування отриманих екстрактів у двох досліджуваних корозійних середовищах.

Таблиця 3.18 – Показники антиоксидантної активності та компонентного складу продуктів переробки плодово-ягідних культур

Екстракт	Антиоксидантна активність, мг АСК/г екстракту	Загальний вміст фенольних сполук /флавоноїдів	Загальний вміст терпенових сполук
Жом сливи	460	128/39±1,75	74
Жом нектарину	492	144/42±1,75	75
Жом яблука	410	147/30±1,75	72
Суміш харчових відходів	475	181/44±1,75	52
Квербаха	845	192,15±81,36	-

3.4 Аналіз компонентного складу рослинних екстрактів отриманих екстрагентом після оптимізації його складу

3.4.1 Визначення якісного складу та кількісного вмісту екстрактів відходів/продуктів переробки рослинної сировини методом газової хромато-мас-спектрометрії

Проведено аналіз компонентного складу досліджуваної сировини, що отримано оптимізованим екстрагентом *i*-PrOH:EtOH:H₂O/45:30:25. Суміш забезпечує достатньо високу ефективність екстракції із збалансованим вмістом фенольних сполук, флавоноїдів та летких сполук (табл. 3.18, рис. 3.15) [318–320]. ГХ-МС методом досліджено компонентний склад екстрактів рослинної сировини отриманих системою екстрагентів виявлено та визначено в значній кількості альдегіди (16,25–29,13%), кетони (1,07–7,7%), спирти (1,5–8,4%), терпени/монотерпенові феноли (8,05–12,14%), насичені та ненасичені жирні кислоти (3,51–5,5%). Альдегіди представлені насиченими (гексаналь (3,41–10,4%), гептаналь (2,1–5,5%), нонаналь (1,4–6,4%), бутаналь (3,5%), 2,4-гексادیєналь(2,5–3,7%) та ароматичними альдегідами (бензойний альдегід (2,1–4,3%), фенілацетальдегід (1,05–4,7%), ванілін (3,02%), бузковий альдегід (2,8%), 2-фурфуральдегід (0,8–4,6%).

Таблиця 3.18 – Відсотковий вміст сполук у екстрактах отриманих екстрагентом *i*-PrOH:EtOH:H₂O/45:30:25

Тип рослинної сировини	Кетони			Терпени/Монотерпенові феноли							Кислоти				
	β -іонон	3-Октанон	6-Метил-5-гептен-2-он	D-Лімомен	3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol ліналоол	β -циклоцитраль	Тимол	Карвакрол	(2E)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol (гераніол)	α -терпеніол	лінолевокислота	Пальмітинова кислота	Олеїнова кислота	Стеариновакислот ^a	
Виноград	1,07%	-	-	1,6%	1,2%	-	4,75%	3,13%	2,3%	10,7%	4,2%	5,4%	6,1%	-	
Персик	2,0%	1,5%	2,5%	5,3%	4,08%	3,7%	8,2%	2,01%	2,7%	8,8 %	2,6%	3,4%	3,85	-	
Абрикос	3,05%	1,1%	3,1%	2,2%	3,16%	5,17%	8,12%	2,03%	8,54%	10,82%	3,2%	4,4%	4,8%	6,02%	
Томат	3,01%	2,4%	2,3%	1,1%	2,2%	1,5%		1,11%	3,1 %		2,94%	9,82%	8,72%	-	
		5%	>5 %				5%	> 5				>4	> 8%		
Тип рослинної сировини	Альдегіди										Естери			Спирти	
	Гексаналь	Гептаналь	(E,E)-2,4-Гексациналь	2-Фенілацетальдегід	Бутаналь	Нонаналь/Октаналь	Бензальдегід	Ванілін	Букзовийальдегід	Фурфуральдегід	Бутилацетат	фенілацетат	Гексилацетат	1-Гексанол	(Z)-3-гексанол/(E)-2-гексанол
Виноград	5,5%	4,5%	-	4,7%	2,5%	4,1	4,1%	3,02	2,1%	3,1%	0,5%	0,9%	1,2%	-	1,5%
Персик	6,4%	2,1%	2,3%	4,2%	-	1,4	2,6%	-	1,1%	4,6%	0,5%	1,1%	4,1%	1,8%	4,06%
Абрикос	3,41%	2,34%	2,5%	1,05%	-	-	3,14	-	-	1,9%	0,2%	0,8%	3,5%	3,02%	1,03%
Томат	3,1%	1,52%	1,7%	2,4%	-	1,3	2,5%	-	2,3%	1,8%	0,3%	1,1%	1,25%	1,1%)	7,3%
		<2%	>2-4%	> 5%							<4%	> %			

Подовження таблиці 3.18

Тип рослинної сировини	Фенольні кислоти												
	Оксикоричні кислоти							Гідроксибензойні кислоти					
	<i>n</i> -Кумарова	Фрулова	Кавова	Синапінова	Хлорогенова	Неохлорогенова	Quinic acid	3-Гідроксибензойна кислота	4-Гідроксибензойна кислота	Бензойна кислота	3,4,5-тригідроксибензойна кислота (галова)	Протикатехінова кислота	1-Кафойліхінова кислота
виноград	3,5%	1,5%	1,5%	2,2%	-	-	-	2,1%	2,1%	3,1%	2,1%	+1,2%	-
персик	2,1%	2,5%	3,1%	1,5%	3,2%	1,5%	1,2%	-	1,2%	-	1,1%	+3,5%	1,2%
абрикос	2,1%	1,7%	1,3%	0,3%	2,3%	1,1%	1,5%	-	1,5%	-	1,5%	+1,5%	1,7%
томат	3,2%	1,13%	2,77%	-	5,21%	3,5%	-	-	1,5%	1,3%	1,01%	+1,5%	-

Тип рослинної сировини	Флаванойди											
	Антоціани/Антоціанидин						Катехіни	Флаваноли				
	дельфнідин 3-О-глюкозид	мальвідин 3-О-глюкозид	3-О-глюкозид/піанідин-3-О-рутинозид	пеонідин-3-О-глюкозид	дельфнілін	проціанідин В1	(+)-катехін/Епікатехін	кверцетин-3-О-глюкозид, кверцетин-3-О-рутинозид	кемпферол/кемпферол-3-О-глюкозид	рутин	Мірицитин	Нарінгін
виноград	3,1%	3,4%	2,6%	2,6%	-	3,8%	1,8/1,5	1,6/2,1	1,1/1,9	1,7%	1,5%	0,7%
персик	-	1,3%	1,2%	1,1%	4,4%	2,7%	2,6%	3,2%	3,7%	1,5%	2,2%	2,3%
абрикос	-	2,8%	4,5%	3,1%	4,8%	2,5%	1,8/2,1%	4,9%	3,4/4,0%	4,1%	-	3,3%
томат	-	-	4,1	-	-	5,28%	3,23%	3,5%	2,01%	1,3%	2,1%	2,1%

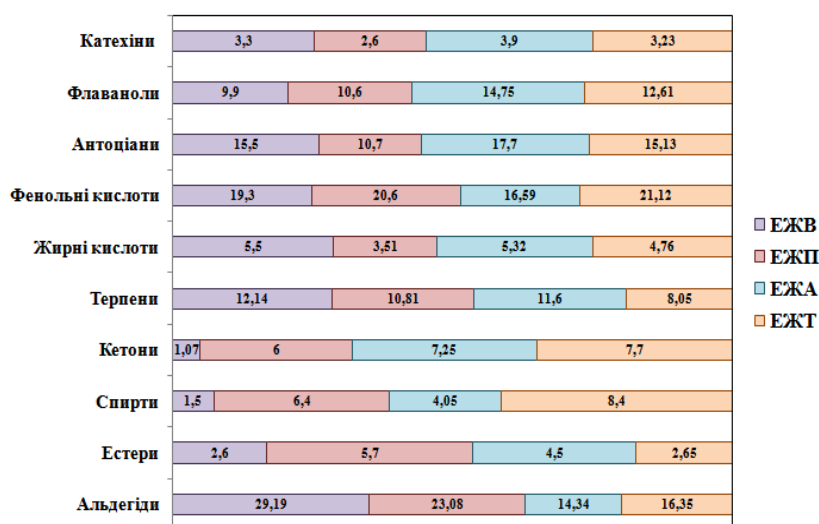


Рисунок 3.15 –Відносний вміст основних сполук екстрактів отриманих оптимізованим екстрагентом (ГХ-МС та РХ-МС аналіз)

В досліджуваних екстрактах в значній кількості присутні терпени та монотерпенові феноли. Переважаючими за вмістом у екстрактах є ароматичний монотерпеноїд тимол та α -терпеніол. Спирти представлені одним або декількома із спиртів: 1-гексанолом, (*Z*)-3-гексенолом або (*E*)-2-гексенолом. У результаті досліджень у складі досліджуваної сировини ідентифіковано жирні кислоти, а саме лінолева, пальмітинова, олеїнова та стеаринова. Сумарний вміст летких сполук, дещо менший (на 15 %), порівняно із індивідуальним використанням пропанолу, однак перелік основних представників класів сполук, залишається типовим. У результаті проведеного дослідження компонентного складу екстрактів досліджуваної сировини методом РХ-МС було ідентифіковано фенольні кислоти (16,59–21,12%), антоціани/антоціанідини (10,7–17,7%), катехіни та флаванолі (9,9–12,61%). Оскільки одним з класів сполук, що домінує в досліджуваних екстрактах — поліфенольні сполуки, доцільно провести детальний аналіз і визначити представників цього класу сполук методом вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [321–323]. У результаті проведеного дослідження фенольних сполук методом ВЕРХ виявлено, що поліфенольні сполуки представлені антоціанами, фенольними кислотами, флавонолами.

3.4.2 Ідентифікація поліфенольних сполук рослинних екстрактів

Для ЕЖВ (рис. 3.16, табл. 3.19) ідентифіковано антоціани (дельфінідин-3-О-глюкозид, ціанідин-3-О-глюкозид, мальвідин-3-О-глюкозид, петунідин-3-О-глюкозид). Фенольні кислоти представлені галовою, протокатехуєвою, *n*-гідроксibenзойною, кутаровою, кавовою, *n*-кумаровою, синапіною, феруловою кислотами. Хроматографічні профілі поліфенольних сполук для ЕЖП та ЕЖА є дуже близькими. На відміну від ЕЖВ у них зменшено перелік представників антоціанів (рис. 3.16–3.19, табл. 3.19–3.22). Значна кількість антоціанових глікозидів була виявлена в екстракті абрикосового жому: мірицетин та мірицетину-3-О-глюкозид. Сполуки, які мали $[M-H]^-$ при m/z 447 та λ_{\max} 346 нм, були ідентифіковані як кемпферол-3-О-глюкозид. Пік з $[M-H]^-$ у негативному режимі при m/z та фрагмент-іон MS2 при 331 нм відповідав хіновій кислоті. Сполуки 4 з депротонаним молекулярним іоном при m/z 353 та піком основи при m/z 191 було охарактеризовано як 3-хінова кислота. Антоціани представлені мальвідином-3-О-глюкозидом, ціанідин-3-О-глюкозидом/ціанідин-3-О-рутинозидом, пеонідин-3-О-глюкозидом та дельфінідином і проціанідином В1. Присутні фенольні кислоти (галова, кавова, 1-кофеоїлхінова, хінова, неохлорогенова та хлорогенова кислоти) та флавоноли (кемпферол-3-О-глюкозид, мірицетин, (+)-катехін, рутин). Сполуки 5 і 6 (неохлорогенова кислота та хлорогенова кислота) були ідентифіковані на основі порівняння з аналітичними стандартами. (+)-катехін з депротонаною молекулою $[M-H]^-$ m/z 289 та іонами MS2 m/z 245, 205 був виявлений з λ_{\max} 244 та 276 нм. Поліфенольний профіль представлений фенольними кислотами (гідроксibenзойні та гідроксикоричні кислоти) та флаванолами (кемпферол-3-О-глюкозид, (+)-катехін та кверцетин). В екстракті жмиха персика було ідентифіковано кілька коричних кислот: *p*-кумарову, ферулову та синапінову кислоти. Сполуку, яка ідентифікується при $[M-H]^-$ m/z 311 та λ_{\max} при 310 нм, ідентифікували як хлорогенову кислоту.

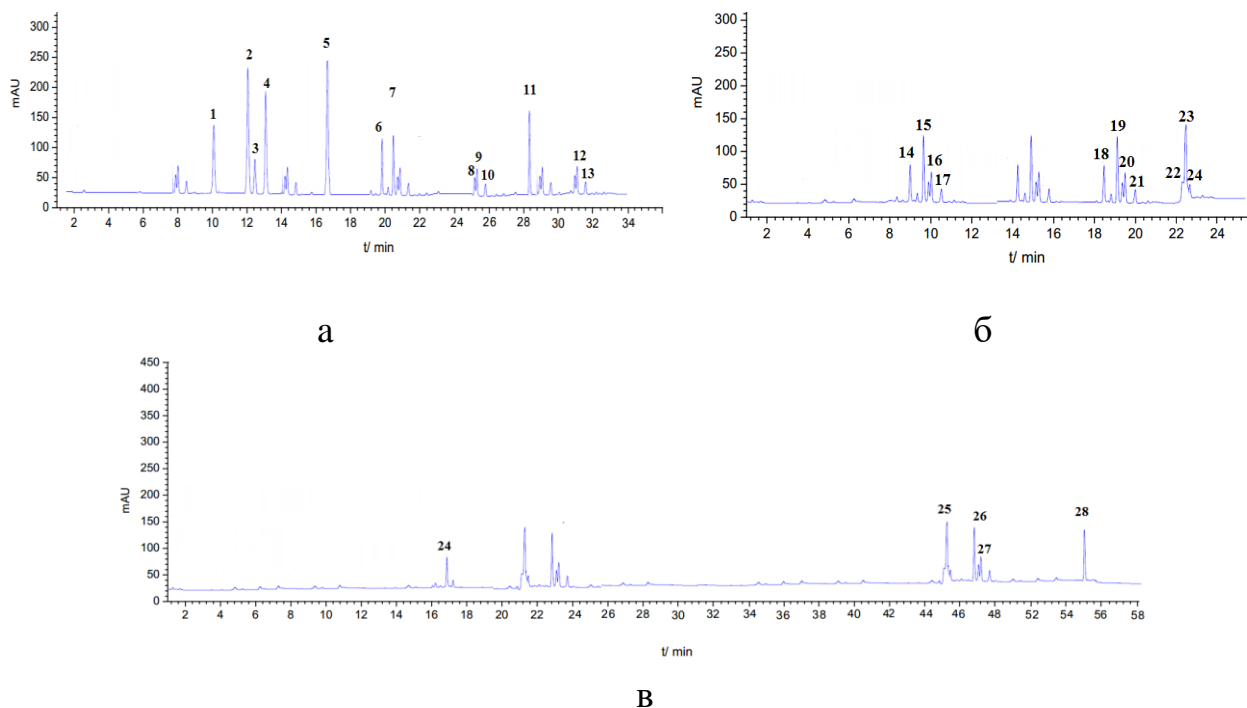


Рисунок 3.16 – Профілі ВЕРХ ЕЖВ (детектування з діодною матрицею HPLC-DAD) при 560 нм (а), 280 (б) нм та 370 нм (в).

Сполуку при $[M-H]^-$ з m/z 163 і λ_{\max} при 310 нм як п-кумарову кислоту, сполуку $[M-H]^-$ з m/z 223 і λ_{\max} при 310 нм як ферулова кислота. Основними компонентами екстракту абрикосового жому були гідроксикоричні кислоти (піки 2, 4, 5, 6) та флаванолі (піки 7 та 9). Сполуку номер на хроматографі б з $[M-H]^-$ при m/z 193 ідентифікували як синапінову кислоту. Пік №3 із $[M-H]^-$ у негативному режимі при m/z та фрагментами MS2 іонів при 254 ідентифікований як (-)-катехін. Ідентифікацію поліфенольних сполук в екстракті жома томата проводили за допомогою методу HPLC-DAD-MS.

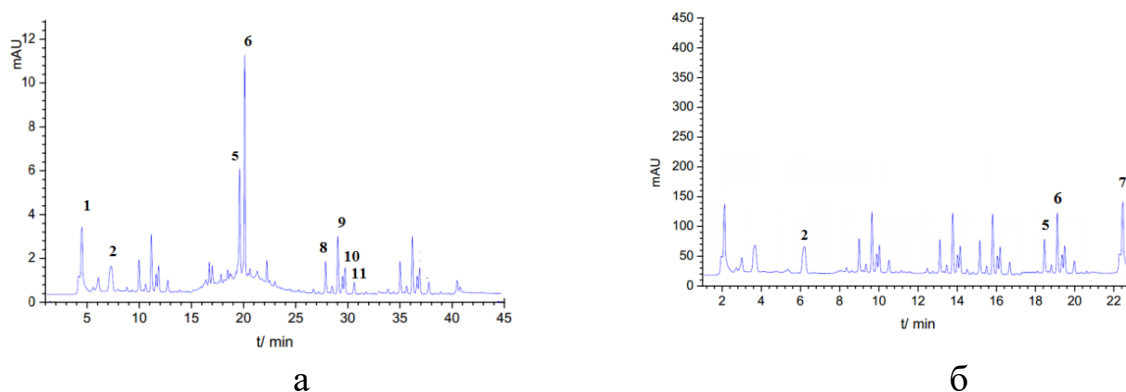


Рисунок 3.17 – Профілі вискоєфективної рідинна хроматографії екстракту жома абрикоса (HPLC-DAD) при 280 (а) нм та 320 нм (б).

Таблиця 3.19 – Параметри основних сполук ЕЖВ отриманих ВЕРХ

Пік	R _t /хв.	[M+H] ⁺ /[M-H] ⁻	MS ²	UV-Vis max	Сполука
Антоціани					
1	10.01	465/-	303	277, 526	Дельфінідин-3-О-глюкозид
2	12.25	595/-	449, 287	280, 520	Ціанідин-3-О-глюкозид
5	16.98	-/493	311	278, 528	Мальвідин-3-О-глюкозид
6	20.10	479/-	317	278, 527	Петунідин-3-О-глюкозид
7	21.42	-	-	-	Не встановлено
8	24.87	-	-	-	Невстановлена
9	25.32	-	-	-	Невстановлена
10	26.91	-	-	-	Невстановлена
11	29.53	-	-	-	Невстановлена
12	31.53	-/609	301	520	Пеонідин-3-О- <i>n</i> - коумароїлглюкозид
13	32.54				Невстановлена
Фенольні кислоти					
14	5.8	-/169	125, 107, 97, 79	280	Галова кислота ^{a, b, c}
15	12.7	-/153	109	280	Протокатехова кислота ^{a, b, c}
16	18.0	-/137	93	280	<i>n</i> -гідроксибензойна кислота
17	20.8	-/295	163	280	Кутарова кислота
18	23.4	-/179	135	280	Кавова кислота ^{a, b, c}
20	25.7	-/197	153/182	280	4-гідрокси-3,5- диметоксибензойна кислота
21	31.0	-/163	119	230, 310	<i>p</i> -кумарова кислота ^{a, b, c}
22	31.0	-/223	164/208	280	Синапова кислота ^{a, b, c}
23	32.5	-/193	134	280	Ферулова кислота ^{a, b, c}
Флаванолі					
24	17.5	-/289	245	244, 276	Катехін ^{a, b}
25	45.2	-/463	300, 255, 151	256, 354	Кверцетин-3-о-глюкозид
26	47.3	-/609	300	254, 353	Кверцетин-3-о-рутінозид
27	48.5	-/447	284, 255, 227	265, 346	Кемпферол ^{a, c}
28	55.7	-/301	301, 151	254, 371	Кверцетин ^{a, b, c}

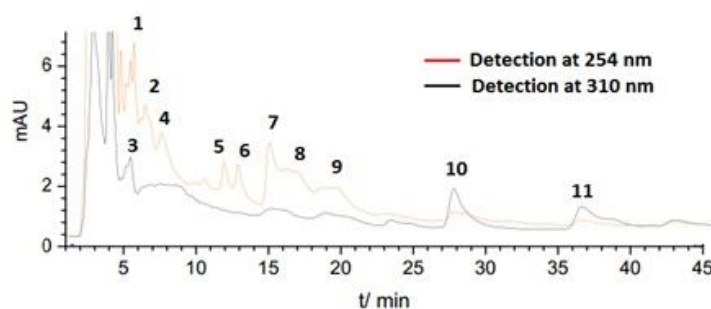


Рисунок 3.18 – Профілі вискоєфективної рідинна хроматографії екстракту жома персика (HPLC-DAD) при 254 нм та 310 нм.

Таблиця 3.20 – Параметри основних сполук екстракту жома абрикоса отриманих ВЕРХ

Пік	Rt/min	$[M+H]^+ / [M-H]^-$	MS ²	UV-Vis max	Сполука
Фенольні кислоти					
1	4,03	[-]/169	25, 107, 97, 79	280	Галова кислота ^{a, b, c}
2	6,08	[-]/181	135, 16	332	Кавова кислота ^{a, b, c}
3	7,02	[-]/153	158; 18	220	Криптохлорогенова кислота
4	7,10	[-]/353	191	280	Хінна кислота
5	19,1	[-]/353	191	320	Неохлорогенова кислота [*]
6	20,2	[-]/353	191	244, 324	Хлорогенова кислота ^{a, б, в}
Флавоноли					
7	22,8	[-]/447	284, 255, 227	265, 346	Кемпферол 3-о-глюкозид
8	26,5	[-]/479	316, 271	258, 357	Мірицетин 3-о-глюкозид
9	27,8	[-]/317	317, 151	253, 372	Мірицетин
10	28,5	-/289	245, 205	244, 276	Катехін ^{a, b}
11	31,8	[-]/609,0	300,8, 299,9	280	Рутин

Таблиця 3.21 – Параметри основних сполук екстракту жома персика отриманих HPLC -DAD-MS

Пік	Rt/min	$[M+H]^+ / [M-H]^-$	MS ²	UV-Vismax	Сполука
Гідроксикоричні кислоти та похідні					
1	5.01	[-]/[191]	310	191, 179	Неохлорогенова кислота
2	5.09	[-]/[191]	310	191, 179	Хлорогенова кислота ^{a, б, в}
3	7.6	[-]/[163]	254; 310	119	<i>p</i> -кумарова кислота ^{a, b, c}
4	11.3	[-]/[223]	254, 310	134	Ферулова кислота ^{a, b, c}
5	11.8	[-]/[193]	254, 310	-	Синапова кислота ^{a, b, c}
Флаван-3-оли					
6	7.21	[-]/[289]	254	245, 205	Катехін ^{a, b}
Антоціани					
7	15.2	[449]/[-]	-	-	Ціанідин-3-О-глюкозид
8	17.1	-	-	-	Ціанідин-3-О-рутинозид
9	23.3	[-]/[461]	524	505,301	Пеонидин-3-О-глюкозид
Флаванолли					
10	28.1	[-]/[463]	254, 310	300, 255, 151	Кверцетин-3-о-глюкозид
11	37.2	[-]/[609]	254	301	Кверцетин-3- О-рутинозид

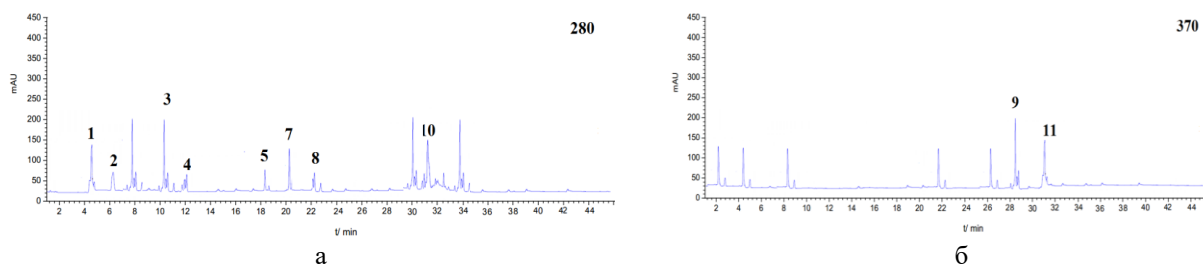


Рисунок 3.19 – Профілі вискоєфективної рідинна хроматографії ЕЖТ (HPLC-DAD) при 280 (а) нм та 320 нм (б).

Таблиця 3.22 – Параметри основних сполук ЕЖТ отриманих ВЕРХ

Пік	Rt/min	$[M+H]^+ / [M-H]^-$	MS ²	UV-Vismax	Сполука
Фенольні кислоти					
1	4.03	[-]/169	125, 107, 97, 79	280	Галова кислота ^{a, b, c}
2	6.08	[-]/181	135, 163	332	Кавова кислота ^{a, b, c}
3	10.05	[-]/163	119	230, 310	<i>n</i> -кумарова кислота ^{a, b, c}
4	12.78	[-]/177	131, 164	280	Корична кислота
5	18.45	[-]/193	134	280	Ферулова кислота ^{a, b, c}
6	19.10	[-]/353	191	320	Неохлорогенова кислота
7	20.20	[-]/353	191	244, 324	Хлорогенова кислота ^{a, b, c}
Флаванолі					
8	22.82	[-]/447	284, 255, 227	265, 346	Кемпферол 3-о-глюкозид
9	28.56	[-]/289	245, 205	244, 276	Катехін ^{a, b}
10	31.87	[-]/609	300.8, 299.9	280	Рутин
11	33.11	[-]/301	301, 151	254, 371	Кверцетин

Таблиця 3.23 – Концентрація поліфенольних сполук (мкг/г)

Екстракт	Кверцетин	Кавова кислота	Рутин	Галова кислота	Хлорогенова кислота
ЕЖВ	103,21	9,47	110,8	308,97	727,02
ЕЖА	204,89	18,26	310,2	123,6	204,61
ЕЖП	224,63	11,23	300,1	103,4	304,2
ЕЖТ	102,36	5,9	87,32	74,9	189,7

Таблиці 3.24 – Загальний вміст фенольних сполук та флавоноїдів для екстрактів отриманих системою *i*-PrOH:EtOH:H₂O

Екстракти	Загальний вміст флавоноїдів, мг Кверцетину/100 г	Загальний вміст фенольних сполук, мг ГК/100 г	Загальний вміст антоціанів, мг ціанідин-3-О-глюкозиду/100 г
ЕЖВ	26,8	155	36,8
ЕЖА	19,2	148	19,3
ЕЖП	17,8	150	18,2
ЕЖТ	12,3	120	17,2

В екстракті жома персика виявлено дві похідні ціанідину: ціанідин-3-О-глюкозид і ціанідин-3-О-рутинозид. Кверцетин 3-О-глюкозид мав характерний пік при R_t 28,1 хв і λ_{max} 300 нм і має m/z 463, а фрагментація MS2 дала іон кверцетину при m/z 301. Кверцетин-3-О-рутинозид був ідентифікований як $[M-H]^-$ при m/z 609 і λ_{max} при 254 нм. Іон m/z 609, що дисоціює до 301 і його спектрі MS2, формує m/z 178, 150, 273 і 256 іони і ідентифікований як рутин. Для екстракту жома томата (рис. 3.18, табл. 3.21) пік 1 ідентифікується при R_t 4,03 при λ_{max} 280 нм, і притаманно галовій кислоті з m/z 169 з фрагментацією MS2 m/z 125, 107, 97 і 79, як показано в таблиці 3.23. Кавова кислота елююється при R_t 6,08 при 332 нм і з m/z 181. Наступний пік, отриманим при R_t 18,45, притаманний ферулової кислоті з m/z 193 з фрагментацією MS2 з m/z 134. Аналіз кількісного визначення основних сполук для досліджуваної сировини наведено у таблиці 3.23. З метою встановлення саме летких сполук рослинних екстрактів, що забезпечують формування захисної плівки та її інгібубчі властивості, проведені дослідження з визначення складу та представників летких сполук екстрактів із застосуванням методу твердофазної мікроекстракції з подальшою газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією. Метод є ефективним для визначення саме летких сполук рослинних екстрактів (рис. 3.22).

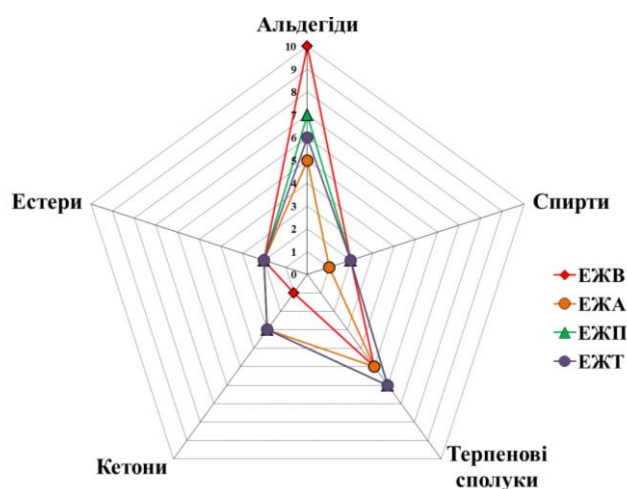


Рисунок 3.20 – Аналіз вмісту летких сполук рослинних екстрактів визначений методом твердофазної мікроекстракції з подальшою газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією.

Доведено, що саме леткими сполуками для екстрактів жомів винограду, абрикосу, персика та томату отриманих оптимізованим складом екстрагенту є: 10 альдегідів (гексаналь, гептаналь, бутаналь, *(E,E)*-2,4-гексادیєналь, октаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, фурфуральальдегід, бузковий альдегід, ванілін), 1 естер — гексилацетат; спирт — 1-гексанол; 2 кетони (β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та 7 терпенових сполук — ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол, α -терпеніол.

3.4.3 Визначення антиоксидантної активності рослинних екстрактів

Отримані результати у розділі 3.1–3.2, свідчать про наявність кореляційного взаємозв'язку між антиоксидантними властивостями для індивідуальних сполук та їх інгібуючими/протикорозійними властивостями, і цей параметр може бути використаний для загальної прогнозої оцінки та порівняльної характеристики інгібувальної здатності рослинних екстрактів між собою поряд з аналізом компонентного складу [324, 325]. Антиоксидантну активність для екстрактів досліджували спектрофотометричним (рис. 3. 21) та електрохімічним методами (3.22). Результати вказують, що антиоксидантна/антирадикальна активність для досліджуваних екстрактів зменшується у наступній послідовності ЕЖВ < ЕЖА < ЕЖП < ЕЖП (рис. 3.22). Порівняння антирадикальної активності проведено відносно Тролоксу та комерційного антиоксиданту бутилгідрокситолуолу (ВНТ). У діапазоні концентрацій 60–80 мг/мг спостерігається радикал-поглинальна ефективність на рівні 40 % відносно радикалу ДПФГ, та 50 % відносно катіон-радикала АБТС^{•+} Антиоксиданти взаємодіючи з радикальними частинками, проявляють свою активність переважно в реакціях переносу електрона і/або протона, а подібні взаємодії мають електрохімічну природу. У зв'язку з цим застосування електрохімічних методів дослідження при вивченні антиоксидантної активності обумовлено не тільки визначенням концентрацій окиснених і відновлених форм в розчині, а й можливістю дослідити взаємодії антиоксидантів на рівні

дослідження механізму реакцій. Ще більш актуальним цей метод для рослинних екстрактів, що є сумішшю органічних сполук. Електрохімічним методом циклічної вольтамперометрії досліджена окисно-відновлювальна характеристика рослинних екстрактів. Вольтамперограми для всіх екстрактів не показали чітких піків, а лише монотонне збільшення струму в діапазоні потенціалів 0,6–1,0 В (SSCE) (рис. 3.22). Екстракти жомів чорної смородини та винограду дають квазіоборотні хвилі.

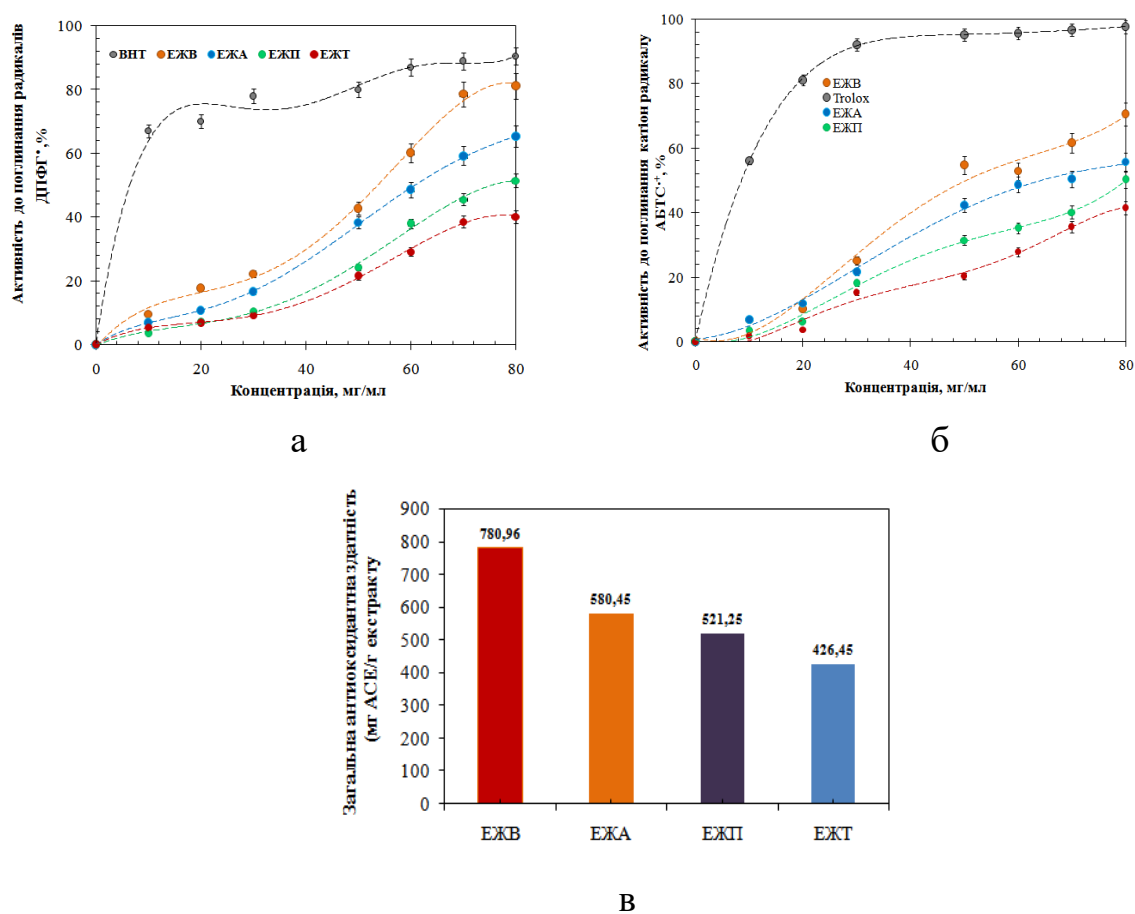


Рисунок 3.21 – Поглинальна активність (антирадикальна здатність) екстрактів відносно радикалу ДПФГ[•] (а) та катіон-радикалу АБТС^{•+} (б), визначення антиоксидантної активності за загальною антиоксидантною здатністю фосфомолібненим методом (в).

З характеристик циклічної вольтамперометрії можна одержати кілька параметрів для характеристики антиоксидантної здатності екстрактів (табл. 3.25).

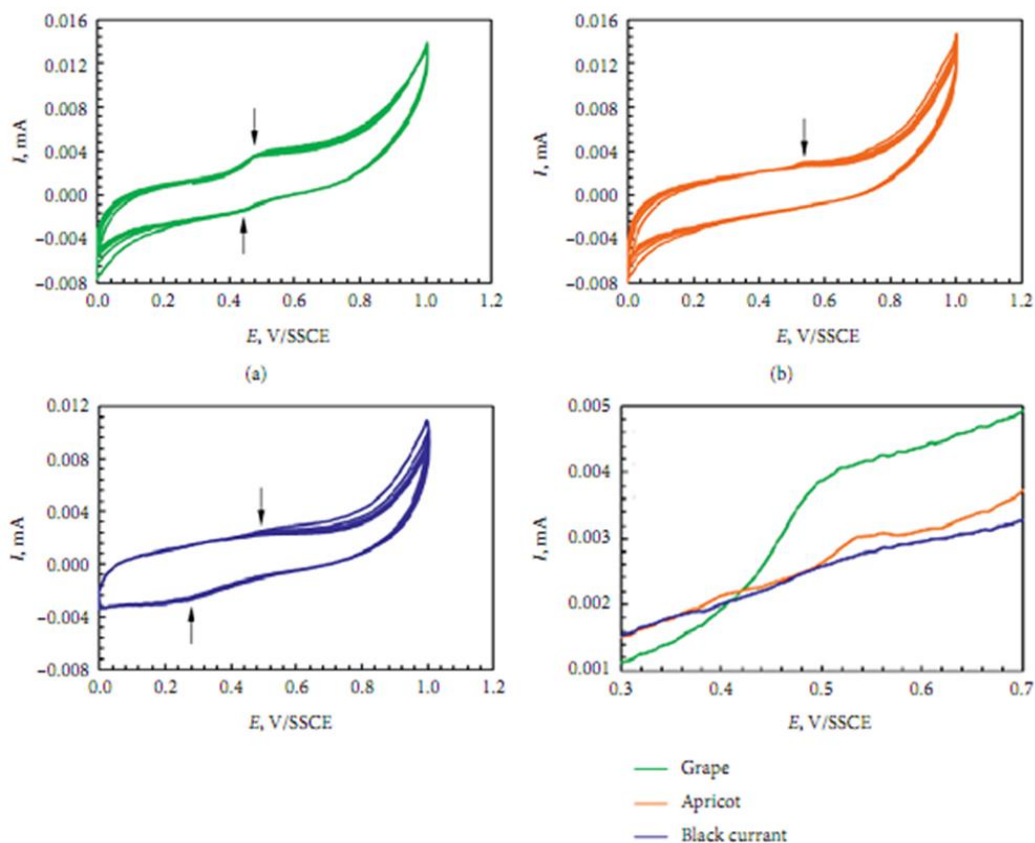


Рисунок 3.22 – Циклічні вольтамперограми у розчині рослинних екстрактів жомів винограду, абрикосу, смородини.

Таблиця 3.25 – Параметри, отримані з циклічних кривих вольтамперометричних кривих, для характеристики відновлювальної здатності екстрактів

Екстракт	$I_{p,a}$ (μA)	$E_{p,a}$, В	$E_{p,a} - E_{p/2}$, В	$I_{p,a}/I_{p,c}$
Жом чорної смородини	2,6	0,54	0,03	—
Абрикосовий жом	2,3	0,51	0,03	0,96
Виноградний жом	3,5	0,48	0,09	2,69

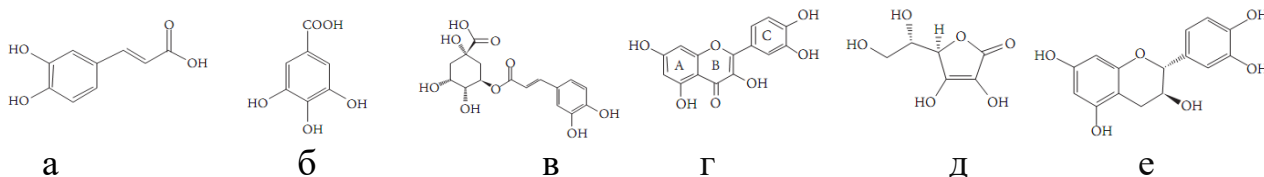


Рисунок 3.24 - Хімічні формули основних складових екстрактів жмихів абрикоса, чорної смородини та винограду: (а) кафеїнова кислота; (б) галова кислота; (в) хлорогенова кислота; (г) кверцетин; (д) аскорбінова кислота; (е) (+)-катехін.

На циклічних вольтамперграмах у анодній ділянці відбувається окислення сполук, які містяться в екстрактах, що генерує позитивний (анодний) струм $I_{p.a.} = 2,3-3,5$ мкА, при потенціалах $E_{p.a.1} = 0,54$ В/SSCE, $E_{p.a.1} = 0,51$ В/SSCE та $E_{p.a.1} = 0,48$ В/SSCE для чорної смородини, абрикоса та екстракти виноградних жомів відповідно. При зворотному скануванні відтворюється негативний (катодний) пік для екстрактів чорної смородини та виноградних жомів при $E_{p.c.1} = 0,28$ В/SSCE та $E_{p.c.1} = 0,44$ В/SSCE. Відсутність катодного піку при зворотному скануванні для екстракту абрикосового жому дає інформацію про незворотність окисно-відновної реакції сполуки, що утворюється при прямому скануванні. Таким чином, антиоксидантна активність здатність досліджених екстрактів зменшується наступним чином: ЕЖВ > ЕЖА > ЕЖЧ [322]. Значення антиоксидантної здатності та активності поглинання радикалів досліджуваними екстрактами, визначені різними методами, порівнюються у таблиці 3.26.

Таблиця 3.26 - Відновлювальна здатність та активність поглинання радикалів досліджуваними екстрактами

Метод дослідження						
Відновлювальна здатність					Антирадикальна активність	
Екстракт жому	Циклічна вольтамперометрія		Фосфор-молібденова проба	Метод відновлення сполук заліза (III)	Активність радикального поглинання DPPH	Активність радикального поглинання ABTS
	$I_{p.a.}$, мкА	$E_{a.p.}$, В	мг аскорбінової кислоти еквівалент/грам екстракту	Абсорбційна відновлювальна здатність при 700 нм	% активності поглинання радикалів при концентрації екстракту 80 мг/мл	
Виноград	3,5	0,48	571,25	2,84	67,63	55,73
Абрикос	2,6	0,54	410,96	2,14	60,58	31,25
Чорна смородина	2,3	0,51	370,45	1,54	41,35	50,00

Аналіз літературних даних вказує, що у ході окисно-відновної реакції основні сполуки, що містяться у рослинних екстрактах можуть виступати в якості донора протонів або електронів. Яким шляхом буде йти процес, багато в чому залежить від компонентного складу екстракту, структури компонентів,

природи їх вільнорадикальної частинки. Тому доцільно оцінити окисно-відновні властивості основних сполук, що містяться у екстрактах на модельних сполуках. Циклічні вольтамперограми окремих сполук наведені на рис. 3.23. Циклічні вольтамперограми мають чітко визначені анодні піки, а зворотний пік спостерігається у випадку кафеїнової, аскорбінової, хлорогенової кислот та катехіну. Аскорбінова та галова кислоти мають лише один пік окиснення. Циклічні вольтамперограми для кверцетину та галової кислоти показали необоротний анодний пік окиснення при +0,58 та +0,60 В відповідно. При зворотному скануванні катодних піків не спостерігалось. Виявлено, що $E_{p.a.1}$ досліджуваних сполук зростає в порядку: кафеїнова кислота < кверцетин < хлорогенова кислота < галенова кислота. Циклічні вольтамперограми фенольних кислот відображені на рис. 3.23. Можна відзначити, що фенольні кислоти мають різні електрохімічні характеристики, що можна пояснити різними молекулярними структурами. Вольтамперограми, отримані для кафеїнової кислоти, представляють квазіоборотну окислювально-відновну реакцію і показують катодний пік при $E_{p.c.1} = 0,27$ В/SSCE, з відповідним анодним піком при $E_{p.a.1} = 0,43$ В/SSCE. Ясний пік окислення та відповідний пік відновлення можна пояснити окисненням похідних гідрохінону до похідних *o*-хінону, як показано на Схемі 3.1.

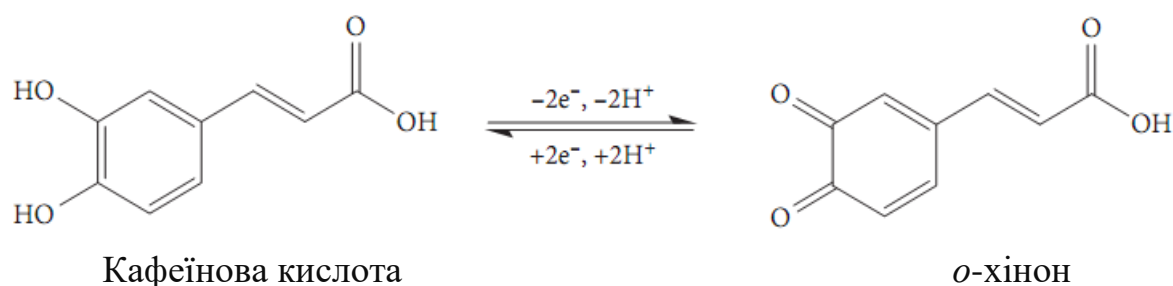


Схема 3.1 – Електрохімічне окислення кавової кислоти до *o*-хінону.

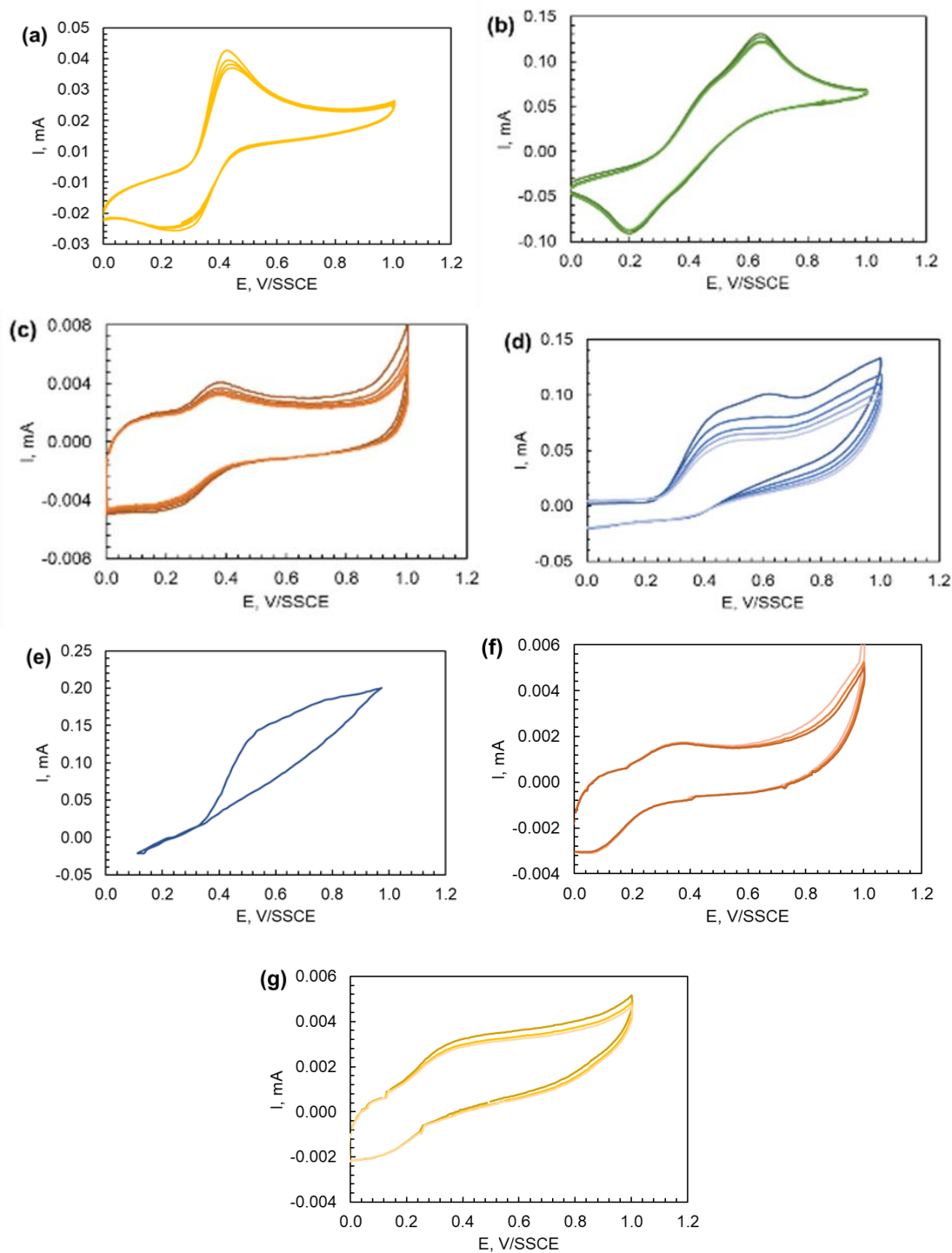


Рисунок 3.23 – Циклічні вольтамперограми для 0,5 мМ/л кафеїнової кислоти (а); 0,5 мМ хлорогенової кислоти (б); 0,5 мМ кверцетину (в); 0,5 мМ галонової кислоти (г); 0,5 мМ (+)-катехін (д); та 0,5 мМ/л аскорбінової кислоти (е) отримані зі швидкістю сканування 100 мВ/с^{-1} у ацетатному буфері 0,1 М (рН 4) та NaClO_4 (70: 28: 2). Швидкість сканування — 100 мВ/с^{-1} .

Загальновідомо, що кафеїнова кислота окиснюється до хінона у формі напівхінона. Ці результати узгоджуються з відповідною літературою. Циклічна вольтамперограма, що отримана для хлорогенової кислоти демонструє квазіоборотну окислювально-відновну реакцію і має два катодні піки при $E_{p.c.1} = 0,37$ та $E_{p.c.2} = 0,21$ В (SSCE), що відповідає двом анодним пікам при 0,47 та 0,65 В (SSCE). На зворотному скануванні спостерігається негативний (катодний) пік, коли окиснена форма фенольних сполук відновлюється до початкової форми. Хлорогенова кислота має більший потенціал окиснення, ніж галова кислота. Вольтамперограми, отримані для галової кислоти (рис. 3.23 г), показують лише одну незворотну хвилю окиснення при +0,52 В (SSCE). Окиснення протікає незворотно, про що свідчить відсутність піків на катодних гілках вольтамперограм (рис. 3.23 г). Пік окиснення пояснюється утворенням напівхінонового радикала (Схема 3.2). Процеси окиснення кверцетину протікають у каскадному механізмі і пов'язані з групами катехолу та трьома гідроксильними групами у структурі сполуки. Циклічна вольтамперограма, отримана для кверцетину (рис. 3.25 в), показала два характерних піки в анодній хвилі: перший при 0,47 В (SSCE) та другий при 0,62 В (SSCE). Ці піки пов'язані з окисненням гідроксильної групи в кільцях А і С. Циклічна крива для кверцетину має лише один катодний пік при $E_{p.c.1} = 0,38$ В (SSCE). Терпеноїдні сполуки демонстрували таку саму електрохімічну поведінку і містили одну квазіоборотну хвилю окиснення при 0,39 В (SSCE) та відновлення при 0,16 В (SSCE). Ці результати узгоджуються з відповідною літературою. Циклічна вольтамперограма, отримана для катехіну (рис. 3.23 д) демонструє квазіоборотну окисно-відновну реакцію і відображає один анодний пік при 0,37 В (SSCE), що пов'язано з окисненням В-кільця *o*-фенольних груп (Схема 3.3), а катодний пік (пік відновлення) при $E_{p.c.1} = 0,08$ В (SSCE), що відповідає відновленню продуктів окиснення, утворюється в процесі окиснення (пік 1). Вольтамперограма, отримана для *L*-аскорбінової кислоти (AA) (рис. 3.23 г) має пік при 0,37 В (SSCE), що відповідає її окисненню. Доцільним є вивчення більш складної системи, яка включає фенольні кислоти та

монотерпеноїдні феноли. Щодо зовнішнього вигляду вольтамперограм, отриманих для сумішей, були помічені деякі відмінності порівняно з окремими сполуками. Вольтамперограми сумішей наведені на рис. 3.24. Потенціали окислення сумішей наведені в порядку зростання (табл. 3.27).

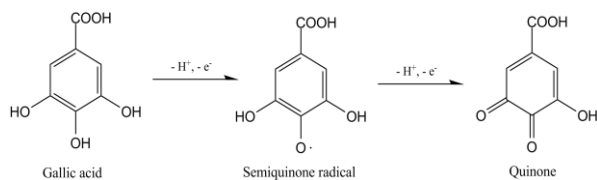


Схема 3.2 – Реакція електрохімічного окиснення галлової кислоти

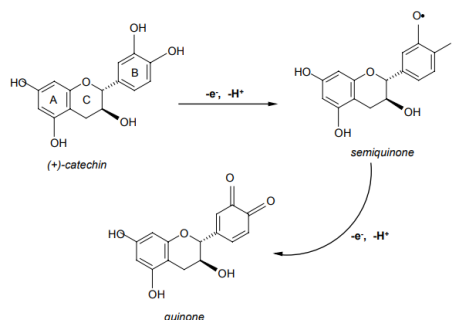


Схема 3.3 – Електрохімічне окиснення кавової кислоти

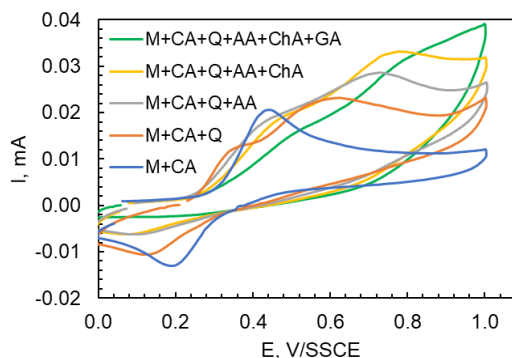


Рисунок 3.24 – Циклічні вольтамперограми суміші фенольних кислот та монотерпеноїдних фенолів у концентрації 0,5 мМ у ацетатному буфері 0,1 М (рН 4) та NaClO_4 (70:28:2), де: кафеїнова кислота (CA); кверцетин (Q); аскорбінова кислота (AA); хлорогенова кислота (ChA); галлова кислота (GA).

Швидкість сканування -100 мВ/с^{-1} .

Помічено, що більшість окремих сполук та їх сумішей окислюються при близьких потенціалах приблизно 0,4–0,6 В (SSCE). Тому природно, що циклічні вольтамперограми екстрактів не мають яскраво виражених піків, і спостерігається лише монотонне збільшення густини струму, що відповідає загальному значенню струмів окремих компонентів. Кверцетин має два анодних піки, тому суміш кверцетину з кафеїновою кислотою показала два анодних піки, тоді як тільки у кафеїнової кислоти є лише один анодний пік.

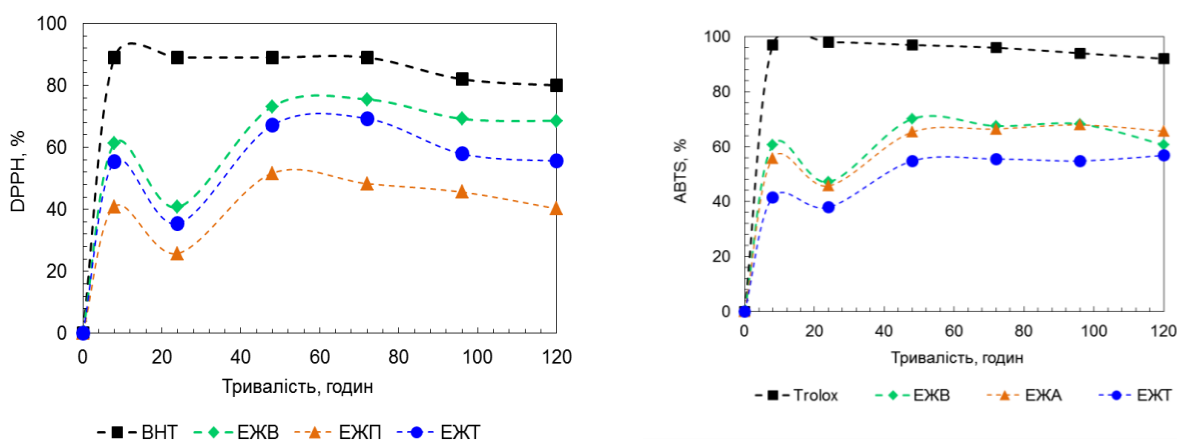
Додавання аскорбінової кислоти збільшило струм піків, але не змінило хід кривої. Хлорогенова та галова кислоти мають два піки окислення як окремі сполуки, тому суміш кафеїнової кислоти (CA) + кверцетин (Q) + L-аскорбінова кислота (AA) + хлорогенова кислота (ChA) має два піки, один з $E_{p.a.1}$ при 0,47 В та другий $E_{p.c.2}$ при 0,76 В. Кверцетин має два анодних піки, тому суміш кверцетину з кафеїновою кислотою показала два анодних піки, тоді як тільки у кафеїнової кислоти є лише один анодний пік. Додавання аскорбінової кислоти збільшило струм піків, але не змінило хід кривої. Хлорогенова та галова кислоти мають два піки окислення як окремі сполуки, тому суміш кафеїнової кислоти (CA) + кверцетин (Q) + L-аскорбінова кислота (AA) + хлорогенова кислота (ChA) має два піки, один з $E_{p.a.1}$ при 0,47 В та другий $E_{p.c.2}$ при 0,76 В. Значення $E_{p.a.1}$ суміші таке ж, як і для хлорогенової кислоти, тоді як $E_{p.c.2}$ дещо відрізняється ($E_{p.c.2} = 0,65$ В (SSCE)).

Таблиця 3.27 – Окисно-відновні потенціали окремих сполук, визначені за допомогою циклічної вольтамперометрії

Компонент	Потенціал окиснення, мВ	Густини струму анодного піку, мкА	Потенціал відновлення, мВ	Густини струму катодного пік, мкА
Кафеїнова кислота	0,43	37	0,27	21
Хлорогенова кислота	0,47; 0,65	75; 122	0,37; 0,21	35; 86
Галова кислота	0,52; 0,79	145; 185	—	—
Кверцетин	0,47; 0,62	85; 100	0,38	10
(+)-Катехін (C)	0,37	1,7	0,08	3
L-аскорбінова кислота (AA)	0,37	2,8	0,12	1,9
Кафеїнова кислота (CA) + кверцетин (Q)	0,35; 0,58	12,3; 22,6	0,14	10,5
Кафеїнова кислота (CA) + кверцетин (Q) + L- аскорбінова кислота (AA)	0,45; 0,71	19; 28	0,12	6
Кафеїнова кислота (CA) + кверцетин (Q) + L- аскорбінова кислота (AA) + хлорогенова кислота (CIA)	0,47; 0,76	19; 33	0,07	6
Кафеїнова кислота (CA)+ кверцетин (Q) + L-аскорбін кислота (AA) + хлорогенова кислота (CIA) + галова кислота (GA)	0,54; 0,76	16,5; 30	—	—

Галова кислота, при додаванні до суміші, збільшувала відновлювальну здатність, і це корелює з циклічною вольтамперограмою екстрактів жомів, які мають подібний монотонний хід кривих. Це спостереження показує, що немає взаємодії між процесами окислення, коли сполуки присутні в суміші. Почергове змішування компонентів та утворення багатокомпонентної суміші не виявили вираженого синергетичного ефекту. Таким чином для оцінки антиоксидантної активності можна використовувати як спектрофотометричні методи, так і електрохімічний метод циклічної вольтамперометрії.

Оскільки при вивченні суміші інгібуючих властивостей індивідуальних сполук у водному середовищі було встановлено, що для їх суміші характерним є підвищення інгібуючих властивостей з часом формування плівки, а протикорозійна ефективність корелює із підвищенням антиоксидантної активності, як було показано раніше, доцільно дослідити чи притаманне підвищення антиоксидантної здатності рослинним екстрактам при їх введенні у водний розчин, що може слугувати важливим параметром при розробці інгібіторів та прогнозній оцінці їх протикорозійних властивостей та встановленні кінетики та механізму формування захисних плівок.



а

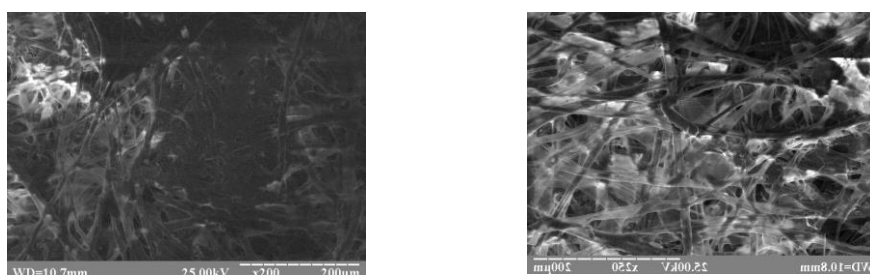
б

Рисунок 3.25 – Зміна антиоксидантної активності із часом у водному розчині 0,5 М NaCl Поглинальна активність (антирадикальна здатність) екстрактів (а-б).

Результати вказують, що антиоксидантна/антирадикальна активність досліджуваних екстрактів введених у водний розчин має екстремальний

характер із деяким пролонгованим підвищенням після 48 годин, що опосередковано вказує на вірогідно очікуване підвищення протикорозійної дії із часом (рис. 3.25).

Отже, при оцінці інгібуючих властивостей рослинних екстрактів та встановленні механізму їх захисної дії, вузловим моментом є кінетика формування плівки, а причиною цього вірогідно хімічне перетворення складових сполук рослинних екстрактів у корозійних середовищах та їх вплив на протикорозійну ефективність. Доцільно включити в загальний алгоритм розробки інгібіторів корозії на сонові природних органічних сполук прогнозу оцінку кінетичної зміни антиоксидантної активності, як прогностичного параметра оцінки ефективності дії екстракту. Після підбору екстрагента важливим є інтенсифікація процесу екстракції, що головним чином впливає на тривалість та сумарну концентрацію екстрагованих сполук. Для інтенсифікації процесу, екстракцію рослинної сировини проведено з УЗ обробкою. Встановлено, що загальний вміст фенольних сполук, флавоноїдів та антоціанів, що попередньо отримано мацерацією (температура 25 °С) при перемішуванні протягом 8 годин, досягається для процесу екстракції з УЗ-обробкою за 40–45 хв. (температура 35–40 °С). Аналіз СЕМ зображення рослинної сировини після екстракції методом мацерації та екстракції при інтенсифікації УЗ обробкою свідчить, про більш суттєву деструкцію морфологію рослинної тканини (рис. 3.26), що вірогідно обумовлює інтенсифікацію процесу екстрагування, що неодноразово підтверджувалось закордонними вченими та власними дослідженнями при використанні різних типів розчинників [27].



а

б

Рисунок 3.26 – СЕМ-зображення рослинної сировини (жом абрикосу) після екстракції методом мацерації (а) та при інтенсифікації УЗ обробкою (б).

На основі результатів досліджень наведено методику/алгоритм розробки інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук потенційно перспективних агропромислових відходів. В основі методики покладена нова концепція комплексного визначення, діагностики та аналізу рослинних екстрактів отриманих екстрагентом/системою екстрагентів із варіацією їх полярності, в якій використовується аналіз даних компонентного складу та антиоксидантних властивостей рослинних екстрактів, як прогностичних параметрів оцінки протикорозійної ефективності дії. Згідно із концепцією першочергово проводиться екстракція рослинної сировини етиловим спиртом, що відповідно до класифікації *Burdick & Jackson* не входить до розчинників і використовується для першочергового скринінгу компонентного складу. Ціль екстракції EtOH полягає у виявленні наявності основних груп сполук та визначенні групи сполук, що переважає. Згідно з концепцією порівняльний аналіз трьох основних показників, які прийняті як основні — загального вмісту фенольних сполук, флавоноїдів та терпенових сполук є критеріальними параметрами подальшого вибору розчинника.

Умовно прийнято три варіанти отриманих результатів ($ZBFC/\Phi \geq ZBT$; $ZBFC/\Phi = ZBT$; $ZBFC/\Phi \leq ZBT$) згідно з якими рекомендовано використання системи екстрагентів із різним індексом полярності: III 6,37–5,87. Вплив кількісного вмісту різних груп сполук на ефективність протикорозійного захисту різна тому кожному із параметрів поставлено у відповідність рекомендовані діапазони чисельних значень, які встановлено з урахуванням оцінки інгібувальної дії у різних корозійних середовищах досліджених в цій роботі. Необхідними та достатніми умовами є загальний вміст фенольних сполук на рівні 90–150 мг/100 екстракту, флавоноїдів 22–56 мг/100 екстракту та 70–96 мг терпенових сполук/100 екстракту (в перерахунку на еквівалент модельної сполуки). При відповідності критеріальним параметрам рекомендовано проведення лабораторних досліджень з оцінки інгібувальної дії у різних корозійних середовищах як багатофункціонального інгібітору корозії сталі.

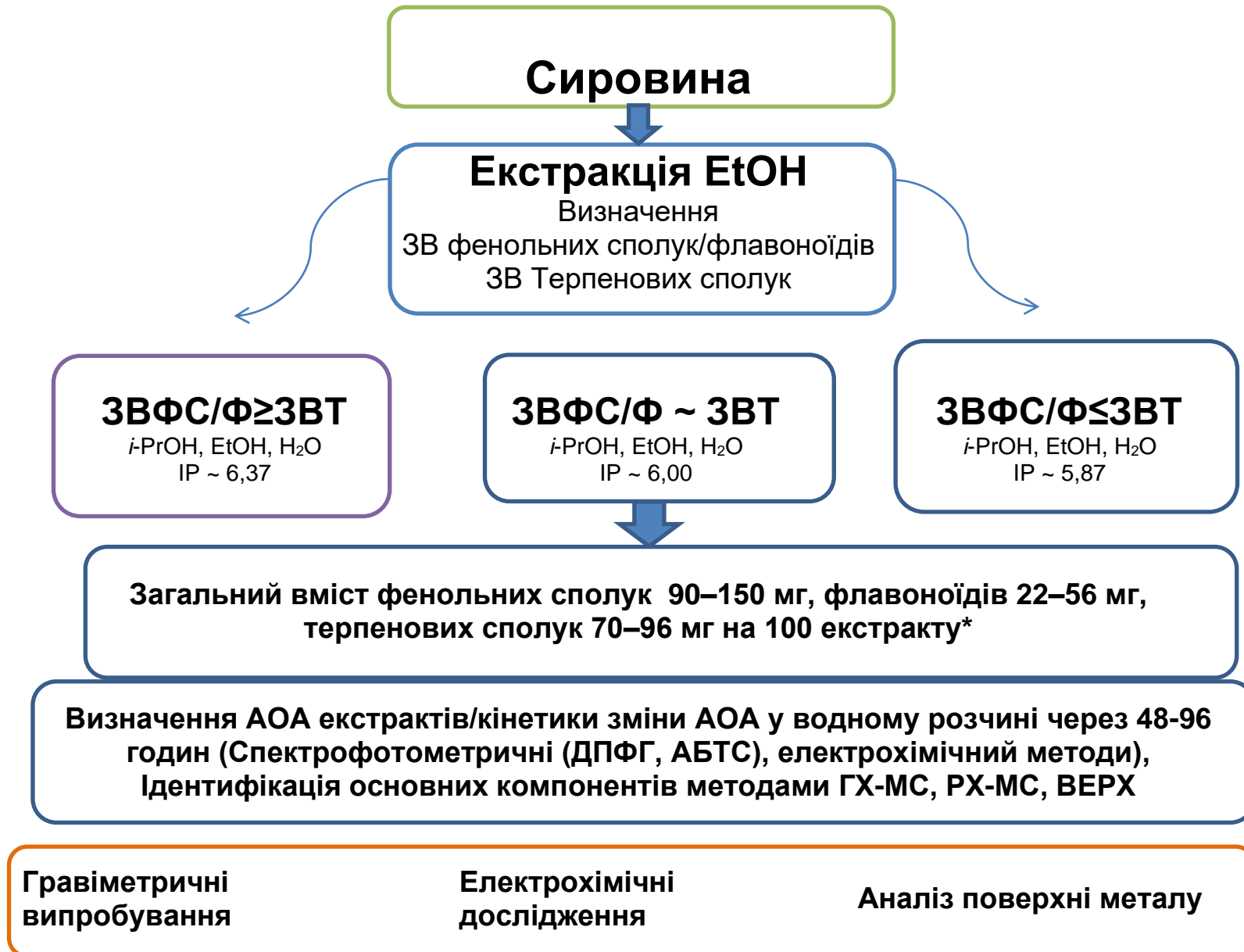


Рисунок 3.27 – Методика/алгоритм розробки інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук потенційно перспективних агропромислових відходів.

Згідно з методикою, алгоритм оцінки перспективності використання рослинних екстрактів як інгібіторів корозії передбачає проведення таких заходів: аналіз антиоксидантної активності екстракту та водного розчину із його вмістом через 48, 72, 96 годин (спектрофотометричний або електрохімічний метод), аналіз компонентного складу (ГХ-МС, РХ-МС, ВЕРХ) для подальшого врахування у кінетиці формування захисної плівки. Якщо екстракт не містить летких терпенових сполук дослідження інгібувальної дії як леткого інгібітора не доцільно.

Висновки до розділу 3

1. Проведено кореляційний аналіз, прогнозування інгібувальної дії, корозійно-електрохімічна поведінка та особливості механізму захисної дії у повітряному та корозійному водному середовищі органічних сполук відповідно до їх класифікації за групами вторинних метаболітів рослинної сировини. Показано можливість використання показника антиоксидантної активності/здатності, що має взаємозв'язок та корелює з електронними характеристиками (дескрипторами) молекул, як додаткового прогностичного та порівняльного параметра інгібувальної дії. Експериментальні результати корозійних випробувань та порівняльний аналіз експериментальної та прогнозованої ефективності, дозволив встановити наступні закономірності, що прослідковуються як для порівняння 3 груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини між собою, так і в межах підгруп їх представників: зі збільшенням значення енергії ВЗМО молекул спостерігається підвищення їх інгібувальної ефективності та антиоксидантної здатності; зі зменшенням відносної різниці між потенціалом іонізації молекули та «резонансним потенціалом» металу спостерігається підвищення їх інгібувальної та антиоксидантної дії; зі збільшенням значення антиоксидантної активності/здатності спостерігається підвищення їх інгібувальної ефективності.

2. На основі комплексу досліджень корозійно-електрохімічної поведінки у повітряному та корозійному водному середовищі представників

основних груп сполук рослинної сировини запропонована класифікація та обґрунтовано критерії вибору цільового вилучення декількох груп сполук для створення інгібіторів корозії широкого спектра захисної дії. Отримано нові дані щодо закономірностей інгібувальної дії суміші різних груп органічних сполук при корозії сталі та вперше встановлено зв'язок пролонгованого підвищення їх захисного ефекту із властивостями їх хімічної трансформації в корозійному середовищі. Встановлені закономірності взаємозв'язку між особливостями механізму дії та інгібуючою ефективністю свідчать, що важливим фактором, відповідальним за ступінь захисту ряду досліджених сполук, є здатність до часткових полімеризаційних перетворень на поверхні сталі/у об'ємі розчину та формування бар'єрної переважно фізично/хімічно адсорбованої плівки для терпенових сполук, а для фенольних сполук — здатність до формування металоорганічного шару із комплексних сполук при певній концентрації. Отримані результати стали підґрунтям формування наукових основ створення багатофункціональних інгібіторів корозії сталі на основі природних органічних сполук, згідно з якими цільовому виділенню з сировини підлягають переважно терпенові та поліфенольні групи сполук, а вплив кінетики формування плівки на її протикорозійну ефективність вузловим моментом при оцінці інгібуючих властивостей суміші сполук та встановленні механізму їх захисної дії.

3. Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено ефективність поєднання індивідуальних розчинників ізопропанол, етанол, вода у систему екстрагентів, що сприяє отриманню складу рослинних екстрактів жомів винограду, абрикоса, персика та томата, комплексної інгібуючої дії. Ефективність екстракції залежить від індексу полярності розчинників, ступінь екстракції вище у помірно полярних розчинників та їх водних розчинів (60–70%) Встановлено наступні закономірності компонентного складу при використанні екстрагентів:

- пропан-2-ол вилучає в доміантній кількості альдегіди (18,5–52,1%), кетони (2,67–8,28%), спирти (2,8–10,8%), терпени/монотерпенові феноли (9,59–30,31%), насичені та ненасичені жирні кислоти (9,85–21,48%). Альдегіди

представлені насиченими (гексаналь (5,32–15,82%), гептаналь (2,8–8,7%), нонаналь (2,0–7,0%), бутаналь (4,8%), 2,4-гексадієналь (3,7–4,9%) та ароматичними альдегідами (бензойний альдегід (1,94–5,9%), феніл ацетальдегід (1,29–6,5%), ванілін (3,45%), бузковий альдегід (2,8%), 2-фурфуральдегід (1,1–5,8%).

- Вода (H_2O) в переважній кількості екстрагує поліфенольні сполуки: фенольні кислоти (37–48,4%), антоціани/антоціанидини, катехіни та флаваноїди. Фенольні кислоти представлені оксикоричними (ферулова (2,1–11,8%), кавова (3,9–8,2%), синапінова (0,8–3,2%), хлорогенова (4,2–12,36%), неохлорогенова (1,5–3,8%) тахінова кислоти (1,4–3,1%) та гідроксибензойними кислотами (7,9–18,7%). Флавоноїди представлені антоціанами/антоціанидином (9,38–29,9%), катехінами (5,47–13%), флаванолами (19,7–33,41%). До антоціанів належать — дельфінідин-3-О-глюкозид, мальвідин-3-О-глюкозид, ціанідин-3-О-глюкозид/ціанідин-3-О-рутинозид, пеонідин-3-О-глюкозид та проціанідин В1, дельфінідин-3-О-глюкозид. Вміст катехінів становить 5,74–13%. Флаваноли знаходиться в концентрації 19,7–29,9%.

- при використанні етанолу порівняно із пропан-2-олом суттєво зменшується сумарна кількість альдегідів, кетонів, терпенових сполук, а в переважній кількості присутні флавоноїди та класи сполук, що екстрагуються помірно полярними сумішами розчинників (водно-спиртовими розчинами) та класи сполук, що ідентифіковані у водних екстрактах. В загальний алгоритм розробки інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук запропоновано включити екстракцію етанолом, що виступить як розчини для скринінгової оцінки наявності основних груп сполук вторинних метаболітів та АОА, на основі яких далі варіювати екстракцію розчинником із необхідною полярністю для вилучення збільшеної кількості цільових груп сполук.

4. На підставі результатів визначення впливу типу екстрагента на кількісний загальний вміст поліфенольних сполук, флавоноїдів та антоціанів та кількісного вмісту летких сполук визначених методом ГХ-МС проведено

оптимізацію трикомпонентного складу системи екстрагента методом симплекс-градкового планування з побудовою концентраційних трикутників та встановлено, що використання системи екстрагентів ізопропанол–етанол–вода із співвідношенням у діапазонах концентрації ізопропанол — 50–40%:етанол — 25–30%:вода — 15–25% є найефективнішою, розраховане значення індексу полярності варіюється у межах 5,9–6,37. На основі результатів ГХ-МС, РХ-МС та ВЕРХ встановлено, що система розчинників пропан-2-ол:етанол: вода/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%). Леткими сполуками екстрактів, що отримані оптимізованим складом екстрагента є: 10 альдегідів — гексаналь, гептаналь, бутаналь, (*E,E*)-2,4-гексадіеналь, октаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, фурфуральдегід, бузковий альдегід, ванілін), естер — гексилацетат, спирт, кетони — β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он та 7 терпенових сполук — ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол, α -терпеніол).

5. Оцінено перспективність використання новітніх «зелених» розчинників, а саме низькотемпературних евтектичних розчинників (НЕР) для екстракції жомів плодово-ягідних культур. Встановлено, що НЕР: бетаїн-молочна кислота, пролін-молочна кислота, холін хлорид – 1,2-пропандіол, холін хлорид-молочна кислота мають селективність екстракційної дії відносно поліфенольних сполук – флавоноїдів, що обмежує їх використання як інгібіторів корозії металів комплексної дії.

6. В загальний алгоритм розробки інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук запропоновано включити оцінку антиоксидантної активності/та в разі використання інгібітору у водних розчинах - оцінку кінетики зміни АОА у водному розчині через 48-96 годин, як прогностичного параметру оцінку ефективності дії екстрактів, що може бути

визначений спектрофотометричним (відносно радикалів ДПФГ та катіон-радикала АБТС^{•+}, фосформолібденовою пробою) або електрохімічним методом.

7. На основі результатів досліджень наведено методику/алгоритм розробки інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук потенційно перспективних агропромислових відходів. В основі методики покладена нова концепція комплексного визначення, діагностики та аналізу рослинних екстрактів отриманих системою екстрагентів із варіацією їх полярності, в якій використовується аналіз даних компонентного складу та антиоксидантних властивостей рослинних екстрактів/кінетики зміни АОА у водному розчині, як прогностичних параметрів оцінки протикорозійної ефективності дії та додаткових чинників, що необхідно враховувати при вивченні кінетики формування плівки.

8. Аналіз агропромислового комплексу України свідчить, про перспективність валоризації декількох видів продуктів перероблювання плодово-ягідних культур: жомів винограду, абрикоса, персика, томата. Розроблена технологічна схема отримання рослинних екстрактів. Для інтенсифікації процесу екстракції рослинної сировини використано УЗ-обробка протягом 40–45 хв. (температура 45–50 °С).

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях [305], [314], [317], [318],[319], [320], [321], [322], [323], [324], [325], [326], [327], [333], [334], [340].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ «ЗЕЛЕНИХ» ЛЕТКИХ СПОЛУК ЕКСТРАКТИВ ЯК ІНГІБІТОРІВ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ

4.1 Захисні властивості екстрактів рослинної сировини як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі

Основним фактором, що впливає на інгібуючу ефективність саме летких інгібіторів корозії є час формування плівки на поверхні металу. Тому першочергово досліджено вплив часу експозиції зразків в атмосфері летких сполук на ефективність протикорозійного захисту сталі (табл. 4.1). Досліджувані екстракти забезпечують захист металу від корозії в умовах періодичної конденсації вологи, а ефективність дії залежить від типу рослинної сировини та попереднього часу формування захисної плівки ($Z = 88-92\%$). Встановлено, що зі збільшенням попереднього часу формування захисної плівки в процесі корозійних випробувань, швидкість корозії сталі зменшується, а інгібуюча ефективність (табл. 4.1). Висок та стабільні значення ступеня захисту від корозії, спостерігаються вже після 48-72 годин. Тому у подальших масометричних дослідженнях оптимальним часом для формування плівки обрано 48- 72 години.

Таблиця 4.1 – Результати прискорених випробувань (дистильована вода), 40°C, 20 діб сталі з обробленої інгібіторами

Час формування плівки, год.	Швидкість корозії, г×м ² /годину				Ступінь захисту (Z), %			
	ЕЖВ	ЕЖА	ЕЖП	ЕЖТ	ЕЖВ	ЕЖА	ЕЖП	ЕЖТ
24	0,0610	0,0776	0,0873	0,0912	67,52	58,67	53,51	51,46
30	0,0770	0,0929	0,1102	0,1102	58,99	50,55	41,33	41,33
35	0,0526	0,0564	0,1364	0,0602	71,98	69,95	58,40	67,96
40	0,0382	0,0457	0,0978	0,0518	79,67	75,64	70,17	72,39
48	0,0186	0,0186	0,0306	0,0347	90,05	91,00	88,90	81,52
72	0,0110	0,0131	0,0285	0,0178	94,11	93,01	91,30	91,00
Без інгібітору	0,1879							

*(ТМ0 208-2018-SG "Лабораторне випробування для оцінки здатності інгібування пари летких матеріалів, що інгібують корозію, для тимчасового захисту поверхонь з чорних металів").

4.1.1 Випробування при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температури без та з періодичною конденсацією вологи на зразках

Відповідно до нормативної документації встановлено два основні методи прискорених корозійних випробувань летких інгібіторів корозії металів: випробування при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температури без конденсації та з періодичною конденсацією на зразках. Для досліджень використовували два режими випробувань, що наведено на рисунку 4.2. Оцінку захисної здатності інгібіторів проводили за площею корозійного ураження на поверхні металічних зразків за десятибальною шкалою (табл. 4.2) та масометричним методом. Загальна тривалість досліджень була за часом не меншою, що необхідна для ураження корозією від 2 до 5 % площі зразка без засобів протикорозійного захисту. Отримані результати, вказують, що досліджувані екстракти проявляють високу інгібуючу ефективність (бал 0–1) при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температури без конденсації вологи на зразках у умовах, що моделюють помірний, холодний макрокліматичний район та (I) (тропічний мікрокліматичний район (II) (рис. 4.1, 4.2).

Таблиця 4.2 – Оцінки захисної здатності інгібіторів за десятибальною шкалою відповідно до площі корозійного ураження поверхні сталі 3

Площа корозійного ураження, %	Бал	Площа корозійного ураження, %	Бал
0	0	1,00-3,00	6
0-0,05	1	3,00-5,00	7
0,05-0,10	2	5,00-10,00	8
0,10-0,30	3	10,00-30,00	9
0,30-0,50	4	30,00-50,00 і більше	10
0,5-1,00	5		

Оцінка захисної здатності за площею корозійного ураження на поверхні металічних зразків за десятибальною шкалою, вказує що в умовах моделюючих тропічні мікрокліматичні райони з періодичною конденсацією ефективність протикорозійного захисту нижча, ніж в умовах, що моделюють помірний, холодний макрокліматичний район. Площа корозійного ураження для інгібіторів збільшується у напрямку ЕЖВ < ЕЖА < ЕЖП < ЕЖТ. При

збільшенні періоду прискорених корозійних випробувань (до 30 діб) ефективність протикорозійного захисту оцінювали масометричним методом (рис. 4.2). Інгібітори продемонстрували високу ступінь захисту в умовах підвищених значень постійної вологості повітря (дистильована вода, 95 %) і температури без та з конденсації вологи на зразках 40 та 55 °С) протягом 30 діб. Ефективність ступеня захисту зменшується у напрямку ЕЖВ > ЕЖА > ЕЖП > ЕЖТ. Випробування ефективності досліджуваних екстрактів як ЛІАК при підвищених значеннях відносної вологості повітря і температури з періодичною конденсацією на зразках представлені на рисунку 4.2. Відповідно до стандарту ISO (ISO 9223) корозійна агресивність атмосфери поділяється на шість категорій (таблиця 4.3). В роботі досліджена протикорозійна ефективність плівок, сформованих леткими сполуками екстрактів рослинної сировини, в умовах, що імітують різні категорії атмосферної корозійної агресивності.



Помірний, холодний макрокліматичний район (I)
(15 діб)

Тропічний мікрокліматичний район (II) (15 діб)

Рисунок 4.1 – Результати випробування ЛІАК при підвищених значеннях постійної вологості повітря (95%) і температури без конденсації вологи.



Помірний, холодний, макрокліматичний район (I) (10 діб)

Тропічний, мікрокліматичний район (II) (10 діб)

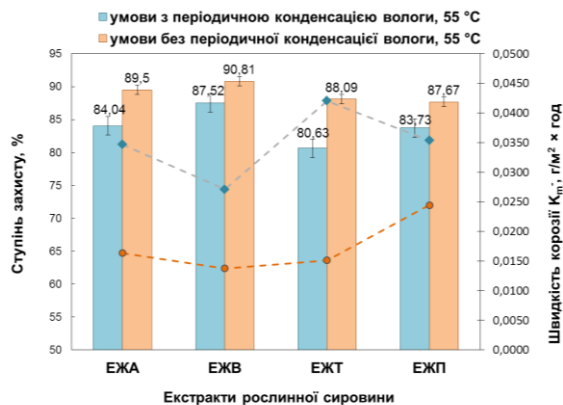
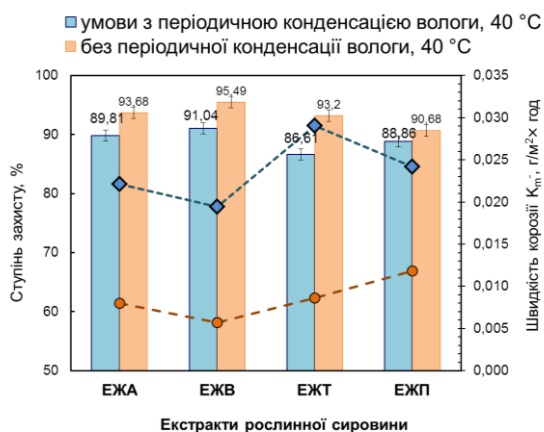
Рисунок 4.2 – Результати випробування ЛІАК в умовах підвищених значеннях відносної вологості (H , %) повітря та температурі (T , °С) з періодичною конденсацією вологи на сталі 3.

Моделювання атмосферної корозивної агресивності зроблено на основі вибірових характеристик деяких типів клімату, що представлено у таблиці 4.3. Досліджувані інгібітори забезпечують високу ефективність протикорозійного

захисту при конденсації води різного ступеня агресивності С1–С4 ($Z = 90,04–93,95\%$). При створенні умов високої корозійної агресивності (3 % NaCl) $Z = 87,62–91,52\%$. Основною причиною прискорення корозії хлористим натрієм є утворення в його присутності розчинних продуктів корозії замість нерозчинних гідроксидів, що виникають під чистою плівкою води. Найнижчі значення інгібувальної ефективності зафіксовано при використанні як розчин для конденсації насичено розчину NaNO_3 , що вірогідно обумовлено формуванням відносної вологості на рівні 70 %, що, як відомо є критичною. Методом поляризаційного опору за фіксацією миттєвих значень R_p досліджено кінетику зміни інгібувальної дії сформованих плівок протягом 300 годин в умовах періодичної конденсації води (рис. 4.5). Як видно з отриманих графіків залежностей поляризаційного опору від часу, на датчиках з попередньо сформованою плівкою ЛПАК спостерігаються високі значення поляризаційного опору порівняно із фоновим, і відповідно, низька швидкість корозії за весь період випробувань 300 годин. Проведені прискорені дослідження протикорозійної ефективності інгібіторів в умовах, що моделюють вологість, близьку до 100% (мокра атмосферна корозія) при цьому більш вірогідна краплина конденсація води на металевій поверхні.

Таблиця 4.3 – Класифікація за категоріями атмосферної корозійної агресивності *Детальна класифікація низького корозійного впливу затворених атмосферних атмосфер, охоплюючих корозійних категорій С1 та С2, введена в ISO 11844-1, ISO 11844-2 та ISO 11844-3.

Тип клімату	Корозійна агресивність за ISO (категорії)	Розчин для періодичної конденсації води
Сільський сухий	С1-С2 дуже низка корозійна агресивність	Дистильована вода/водогінна вода
Міський вологий/ субтропік	С3-С4 середня корозійна агресивність	0,1 г/дм ³ NaCl, 0,1 г/дм ³ NaHCO ₃ , 0,1 г/дм ³ Na ₂ SO ₄ (відповідно до ASTM 1384)
Міський теплий/ помірний	С3-С4 середня корозійна агресивність	Нас. р. NaNO ₃ (H=67,3–70,1 %) або K ₂ SO ₄ (H=95,7–95,8 %) + 1 % NaCl
Прибережна волога/ тропічна	С4 висока корозійна агресивність	3 % NaCl
Промисловий вологий/ субтропік	С4 висока корозійна агресивність	30 мг/дм ³ NaCl, 50 мг/дм ³ Na ₂ SO ₄



а

б

Рисунок 4.3 – Результати прискорених корозійних випробувань масометричним методом (при підвищених значеннях постійної вологості повітря (дистильована вода, 95 %) і температури без конденсації вологи (а) та з конденсацією (б) на зразках 40 та 55 °C, 30 діб) сталі 3, обробленої в паровій фазі летких сполук екстрактів рослинної сировини

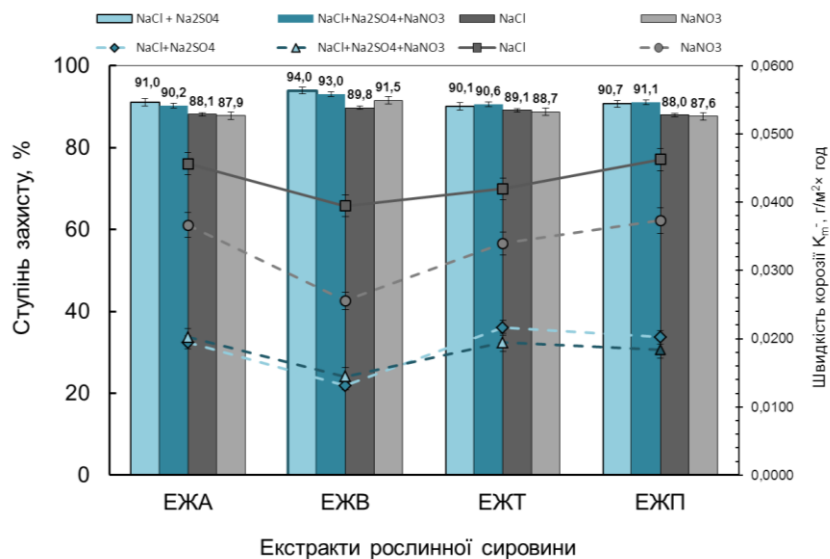
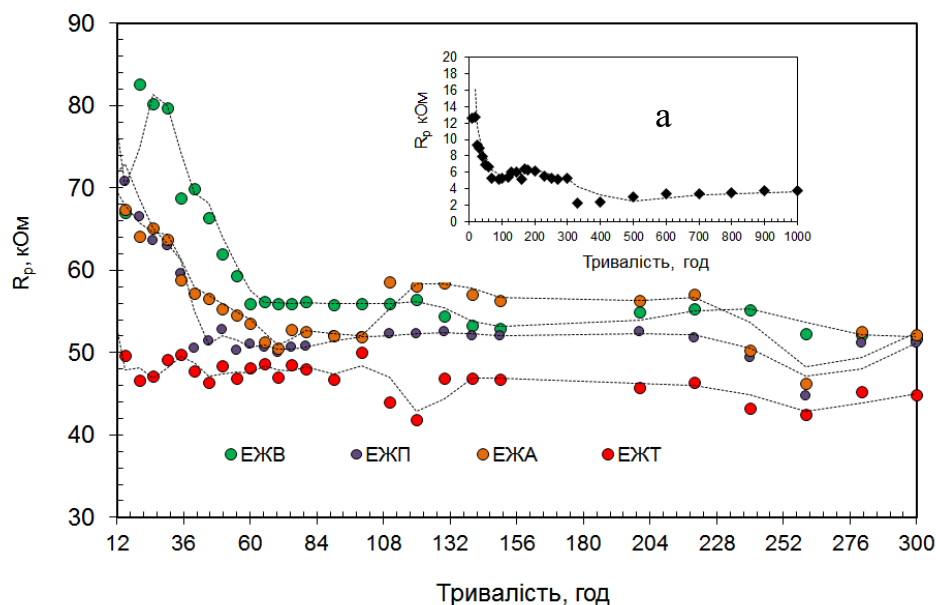


Рисунок 4.4 – Прискорені випробування сталі Ст 3 в умовах різної корозійної агресивності (періодичної конденсації вологи протягом 21 доби) після попередньої обробки ЛІАК протягом 48 годин.



б

Рисунок 4.5 – Зміна поляризаційного опору в часі в умовах конденсації вологи на давачах сталі 20 без інгібітору (а) та попередньо оброблених інгібіторами протягом 48 годин (б).

Швидкість і інтенсивність корозії при конденсації залежить від вологості повітря [329]. Досліджено вплив вологості повітря в діапазоні від 35,5–96 % на протикорозійну ефективність плівок, отриманих із леткими сполуками рослинних екстрактів масометричним методом (табл. 4.4) та методом поляризаційного опору (табл. 4.4, рис. 4.6). Найнижча швидкість корозії для всіх досліджуваних екстрактів зафіксована при корозійних прискорених випробуваннях, що моделюють умови вологості < 60 %. Підвищення вологості призводить до збільшення показників швидкості корозії, та як наслідок зменшення ступеня захисту. Сформовані покриття забезпечують високий рівень протикорозійного захисту як при низькій відносній вологості повітря, так при її збільшенні. Слід зазначити, що рівень протикорозійного захисту зменшується при вологості, близькій до 70–75 %, що вважається критичним значення вологості, але все одно залишається на досить високому рівні. Для усіх інгібіторів ступінь захисту незалежно, від відносної вологості, що моделювалась при випробуваннях зменшується у напрямку $EJB > EJA >$

ЕЖП > ЕЖТ (таблиця 4.4). На датчиках з попередньо сформованою плівкою в атмосфері ЛАК спостерігаються високі значення поляризаційного опору, і відповідно, низька швидкість корозії за весь період випробувань. Миттєві значення поляризаційного опору плівок, отриманих леткими сполуками ЕЖВ, після 200 хвилин дослідження при відносній вологості повітря близько 52 % складають 41,3 кОм, при збільшенні вологості приблизно до 85–96 % стабільні значення становлять 30 кОм відповідно (табл. 4.5). Лише при проведенні досліджень при відносній вологості близько 67,3–70,1% стабільні значення становлять 24,1 кОм. Отримані результати узгоджуються з літературними даними, згідно з якими зростання швидкості корозії спостерігається за критичної вологості, що знаходиться у межах 60–70% [329-322].

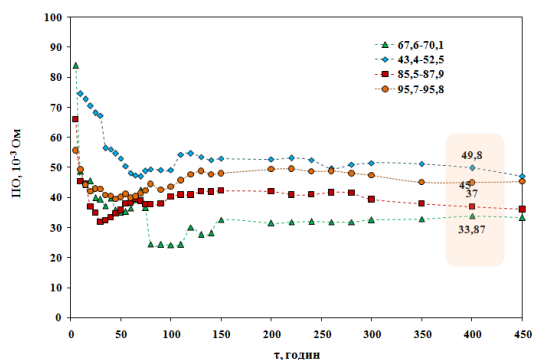
Таблиця 4.4 – Результати прискорених корозійних випробувань масометричним методом (періодична конденсація вологи, 40 °С, 20 діб) сталь 20.

Розчин, що формував вологість	Відносна вологість повітря (Н), %*	Інгібітор	Швидкість корозії г×м ² /годину	Ступінь захисту, %	Коефіцієнт гальмування, γ
NH ₄ NO ₃	43,4–52,5	ЕЖВ	0,0037	95,41	21,7
		ЕЖА	0,0052	93,49	15,3
		ЕЖП	0,0049	93,88	16,3
		ЕЖТ	0,0081	89,86	9,85
		Без інгібітору	0,0797	-	-
NaNO ₃	67,3–70,1	ЕЖВ	0,0037	95,41	21,7
		ЕЖА	0,0052	93,49	15,3
		ЕЖП	0,0049	93,88	16,3
		ЕЖТ	0,0081	89,86	9,85
		Без інгібітору	0,0797	-	-
KNO ₃	85,5–87,9	ЕЖВ	0,0057	94,27	17,4
		ЕЖА	0,0068	93,20	14,7
		ЕЖП	0,0080	91,98	12,47
		ЕЖТ	0,0100	89,99	9,9
		Без інгібітору	0,0999	-	-
K ₂ SO ₄	95,7–95,8	ЕЖВ	0,0076	94,87	19,5
		ЕЖА	0,0118	92,06	12,5
		ЕЖП	0,0133	91,03	11,1
		ЕЖТ	0,0144	90,31	10,3
		Без інгібітору	0,149	-	-

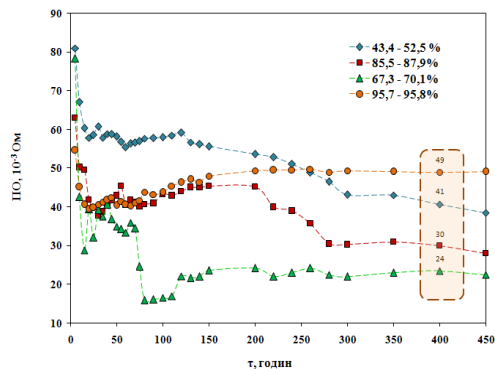
Таблиця 4.5 – Корозійні випробування на давачах із сталі 20 із плівкою, сформованою інгібіторами при конденсації вологості повітря

*Відносна вологість повітря, що знаходиться у рівновазі з насиченими розчинами солей при температурі 40 –50°C.

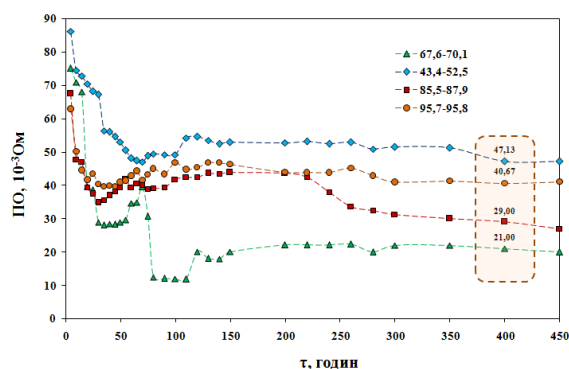
Розчин, що формував вологість	Відносна вологість повітря (Н),%*	Інгібітор	Середнє стає значення після 300 годин, R _p , кОм
NH ₄ NO ₃	43,4...52,5	ЕЖВ	49,8
		ЕЖА	43
		ЕЖП	47,13
		ЕЖТ	40,05
		Без інгібітору	3,1
NaNO ₃	67,3...70,1	ЕЖВ	33,87
		ЕЖА	24,0
		ЕЖП	21,0
		ЕЖТ	21,75
		Без інгібітору	2,7
KNO ₃	85,5...87,9	ЕЖВ	37,0
		ЕЖА	30,0
		ЕЖП	29,0
		ЕЖТ	27,0
		Без інгібітору	3,0
K ₂ SO ₄	95,7...95,8	ЕЖВ	40,1
		ЕЖА	40,6
		ЕЖП	32,9
		ЕЖТ	30,1
		Без інгібітору	2,8



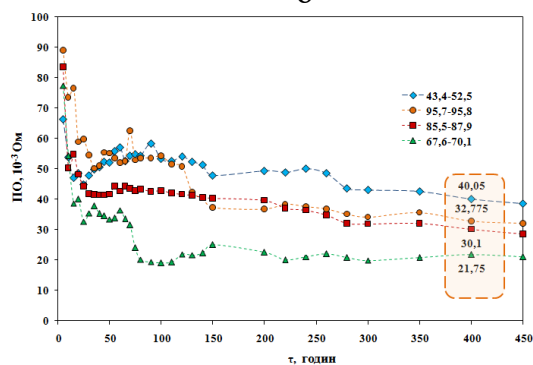
а



б



в



г

Рисунок 4.6 – Зміна поляризаційного опору в часі в умовах конденсації вологи на давачах сталі 20, попередньо оброблених ЕЖВ (а) та ЕЖА (б) ЕЖП (в) та ЕЖТ (г) як ЛІАК протягом 48 годин.

4.1.2 Корозійно-електрохімічна поведінка сталі при використанні «зелених» летких сполук екстрактів

Електрохімічну поведінку та тривкість до атмосферної корозії плівок сформованих як ЛІАК оцінено після періодичної конденсації вологи на поверхні. Протикорозійну тривкість плівок, сформованих на поверхні металу (72 години), досліджено за зміною поляризаційного опору в умовах конденсації вологи на поверхні датчиків, після того, як на зразках попередньо проведено 10 циклів періодичної конденсації вологи (рисунок 4.7). Величина поляризаційного опору в умовах наступної конденсації вологи для зразків, варіюється від 60–70 кОм в залежності від ІК, для зразка без обробки інгібітором значно нижче. За результатами досліджень доведено, що на поверхні сталі формується захисний шар, що забезпечує протикорозійний захист сталі.

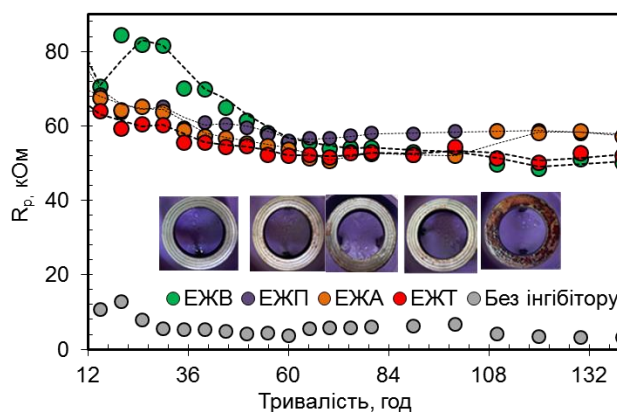


Рисунок 4.7 – Зміна поляризаційного опору в часі в умовах конденсації вологи на зразках сталі 20, що попередньо оброблені ІК протягом 72 годин (10 циклів періодичної конденсації вологи).

Проведення електрохімічних досліджень інгібувальної ефективності рослинних екстрактів як ЛІАК також потребує попереднього формування захисних плівок на зразках (протягом 72 годин), наступного проведення процесу конденсації вологи, що моделюють умови протікання атмосферної корозії (5 цикли) та вже потім перенесення зразка у електроліт ($30 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaCl}$ та $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$) та проведення електрохімічних

досліджень оцінки інгібувальної ефективності сформованих плівок на швидкість часткових катодних та анодних електродних поляризаційних кривих.

Дана методика використана як один із методів вивчення корозійно-електрохімічної поведінки сталі при формуванні захисної плівки летких сполук екстрактів [329]. Для фонового зразка без попередньої обробки інгібітором, після 5 циклів прискорених корозійних випробувань при анодній поляризації електрода спостерігається активне анодне розчинення сталі (рис. 4.8). На катодній кривій до потенціалу $-0,8$ В присутня ділянка граничного струму дифузії кисню. Саме цей процес, зазвичай, і є лімітуючою стадією корозії сталі в умовах атмосферної корозії. Загальновизнано, що корозійний процес супроводжується двома реакціями:



при цьому Fe^{2+} , що утворився в результаті анодної реакції гідролізує або реагує з OH^{-} , утвореним катодною реакцією (Рівняння 4.2) та формується $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який є нестабільним і додатково окиснюється до інших оксидів заліза або гідроксидів, таких як $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\gamma/\beta\text{-FeOOH}$ [329–322].

Поляризаційні катодні та анодні криві, отримані для сталі, як електродів після формування на поверхні захисних плівок при використанні рослинних екстрактів як ЛІАК і конденсації вологи, показали, що відбувається гальмування анодного та катодного електродних процесів та зсув стаціонарного потенціалу у позитивну сторону (рис. 4.8). При анодній поляризації електрода анодні реакції корозійного процесу контролюються дією іонізації металу, тобто кінетикою, та спостерігається суттєве зменшення анодної густини струму порівняно зі зразком без обробки інгібітором. На катодних поляризаційних кривих спостерігається зменшення густини катодного струму, що обумовлено формуванням бар'єрної плівки, що гальмує відновлення

розчиненого. Для зразків попередньо оброблених екстрактом анодні та катодні поляризаційні криві є майже типовими та накладаються. Морфологія поверхні також є близькою (рис. 4.9). Подальші дослідження властивостей екстрактів були спрямовані на аналіз зв'язку між зміною компонентного складу, кінетикою формування плівки та посиленням інгібувальної дії інгібіторів в процесі формування.

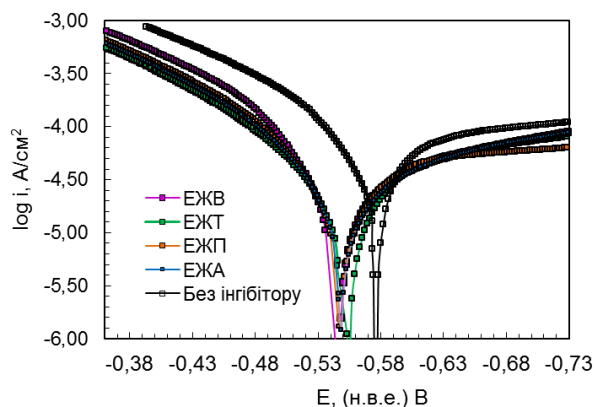
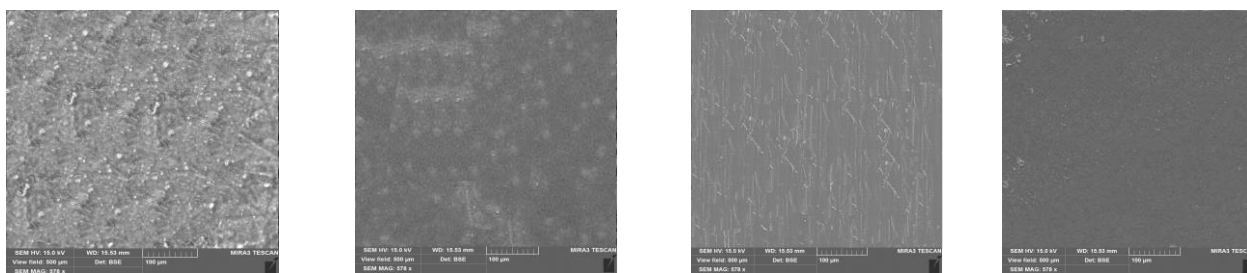


Рисунок 4.8 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 20 в розчині ($30 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaCl}$ та $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$) після 5 циклів періодичної конденсації вологи без з плівкою сформованою інгібіторами.

За результатами мікроскопічних досліджень доведено, що на поверхні сталі формується захисний шар (рис. 4.9).



а

б

в

г

Рисунок 4.9 – Морфологія поверхні сталі 20 (SEM $\times 100 \mu\text{m}$) після 10 циклів періодичної конденсації вологи (а) та зразків попередньо оброблених леткими сполуками екстрактів протягом 72 годин:

б–EJB, в–EJA, г–EJT.

4.2 Формування, механізм захисної дії та структура, склад захисних плівок утворених леткими сполуками рослинних екстрактів на поверхні сталі

4.2.1 Зміни складу екстрактів в процесі самочинного випаровування летких сполук

З метою встановлення саме летких сполук рослинних екстрактів, що забезпечують формування захисної плівки та її захисні властивості, проведені дослідження з визначення кінетики зміни складу екстрактів у процесі формування плівки із застосуванням методу твердофазної мікроекстракції з подальшою газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією. Метод є ефективним для визначення саме летких сполук рослинних екстрактів, що формують плівку на поверхні металу. Такий підхід був використаний закордонними вченими для дослідження протикорозійної дії екстракту часнику як легкого інгібітора корозії міді [345–345]. Результати демонструють (рис. 4.10–4.17), що леткими сполуками екстракту жома абрикоса, що самочинно переходять у газову фазу є: альдегіди — гексаналь, гептаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, естери, спирти, кетони — β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенові сполуки — ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол. При дослідженні кінетики випаровування за перші 12 години досліду в основному ідентифіковані спирти (1-гексанол), естери (гексилацетат) та деякі альдегіди (гексаналь, гептаналь, бензальдегід). За 24 години випаровування ідентифіковано збільшений перелік альдегідів, додатково ідентифіковано 2-фенілацетальдегід, а також кетони (β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенові сполуки (ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, гераніол). Протягом 48 годин в газову фазу переходить залишкова частина альдегідів, додатково кетони та монотерпенові феноли (тимол, карвакрол). При аналізі летких сполук ЕЖП встановлено високу частку альдегідів, де превалує фурфуральдегід, 2-фенілацетальдегід, гексаналь, гептаналь, бензальдегід, нонаналь. Також для ЕЖП терпеноїди складають значну кількість летких сполук. Основні терпеноїди, що містяться у

периковому екстракті, були переважно представлені лімоненом, ліналолом та α -терпеніолом. Монотерпенові феноли аналогічно до ЕЖА представлені тимолом та карвакролом. Кетони та естери були присутні у менших відсотках. Особливістю є присутність γ -декалактону. При дослідженні кінетики випаровування за перші 12 години досліду в переважній кількості ідентифіковані спирти (1-гексанол), естери (гексилацетат) та деякі альдегіди насичені (гексаналь, гептаналь, нонаналь) та ароматичні альдегіди (бензойний альдегід та фурфуральдегід). За 24 години випаровування ідентифіковано збільшений перелік альдегідів, додатково ідентифіковано 2-фенілацетальдегід, а також кетони (β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенові сполуки (ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, ліналоол та α -терпеніол).

За 48 годин в парову фазу переходять залишкова частина альдегідів, додатково кетони та присутні монотерпенові феноли (тимол, карвакрол). При аналізі ЕЖВ (рис. 4.14, 4.15) альдегіди були визнані найбільшою групою сполук, для 12 годин випаровування. Значною мірою ідентифіковані такі альдегіди як гексаналь, гептаналь, (*E,E*)-2,4-гексадіеналь, 2-фенілацетальдегід, бутаналь, бензальдегід та фурфуральдегід. Також в незначній кількості ідентифіковані спирти та естери (1-гексанол, гексилацетат). Після 24 годин випаровування на ряду з присутністю ненасичених альдегідів присутні ванілін, бузковий альдегід та фурфуральдегід. При аналізі летких сполук ЕЖТ (рис. 4.16, 4.17) встановлено високу частку спиртів (*Z*)-3-гексенол/*E*-2-гексенол), альдегідів, кетонів ((β -іонон та 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенових сполук.

Спільним для екстракту жому томату, як і для інших екстрактів є першочерговим випаровування спиртів та ненасичених альдегідів за 12 годин. Протягом 48 годин в парову фазу переходять в основному ароматичні альдегіди, кетони та терпенові сполуки. За 72 години в основному ідентифіковані монотерпенові сполуки.

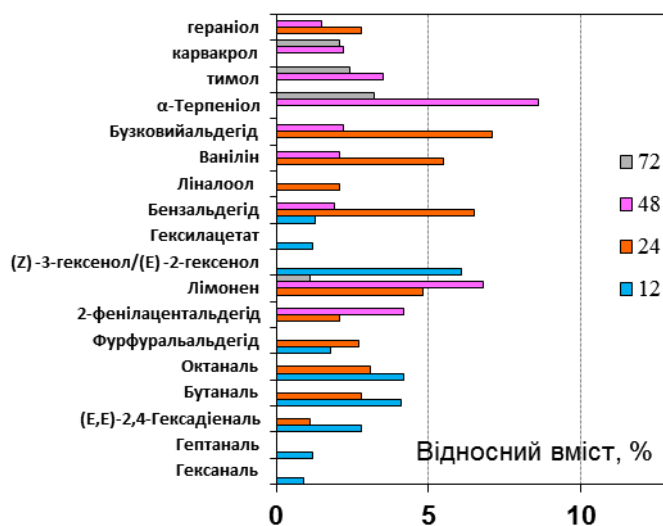


Рисунок 4.10 – Динаміка зміна відносного вмісту сполук ЕЖА впродовж 12–72 годин самочинного переходу сполук у газову фазу.

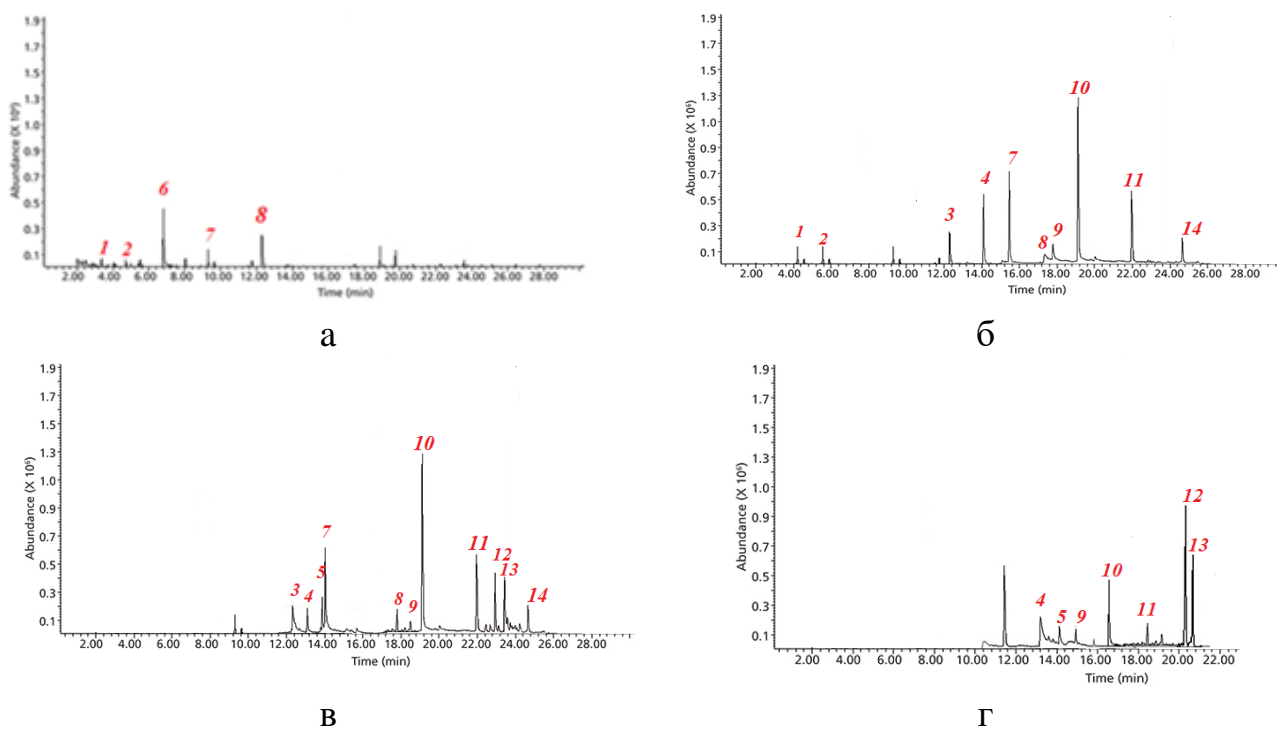


Рисунок 4.11 – Хроматограми летких сполук ЕЖА впродовж 12 (а), 24 (б), 48 (в) та 72 (г) годин.

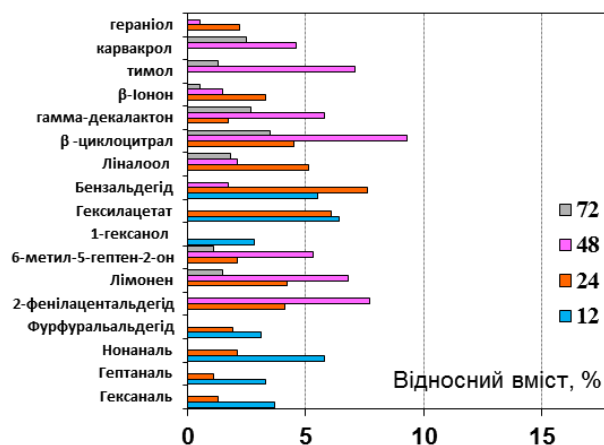


Рисунок 4.12 – Динаміка зміна відносного вмісту летких сполук ЕЖП впродовж 12–72 годин самочинного переходу у газову фазу.

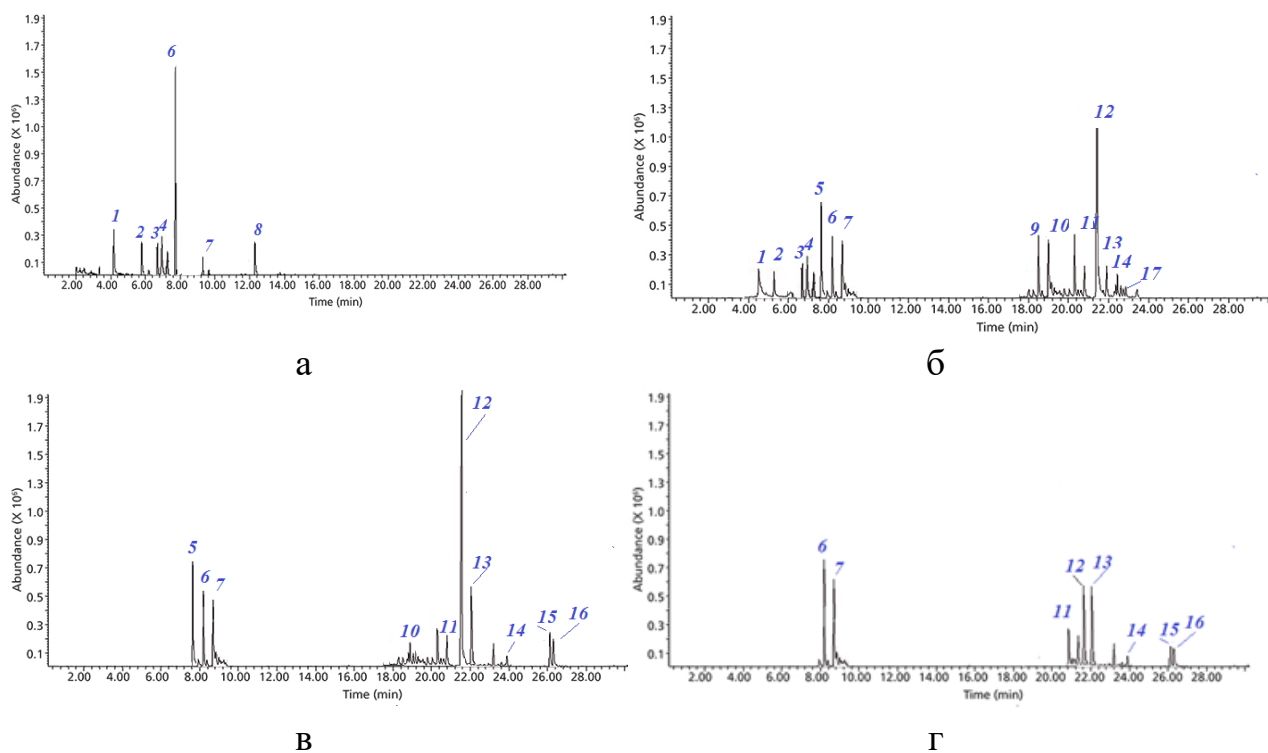


Рисунок 4.13 – Хроматограми летких сполук ЕЖП впродовж 12 (а), 24 (б), 48 (в) та 72 (г) годин.

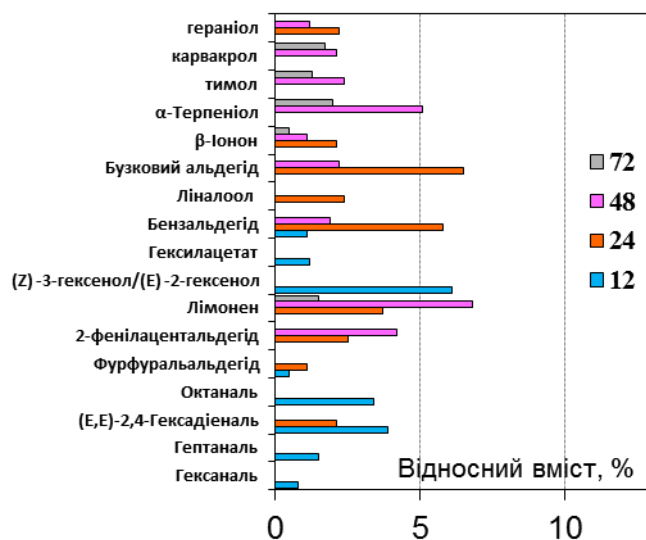
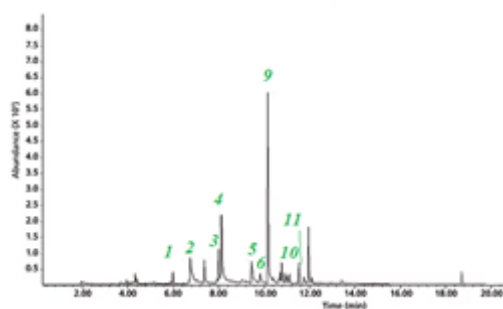
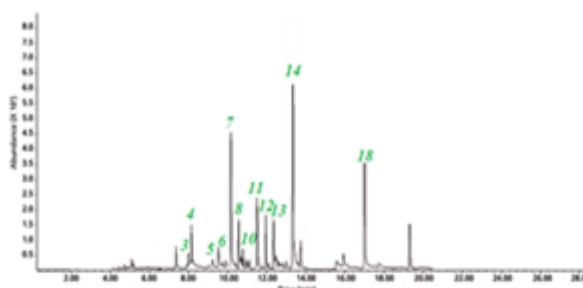


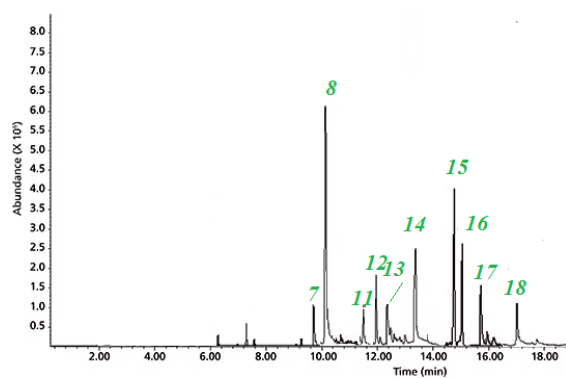
Рисунок 4.14 – Динаміка зміна відносного вмісту летких сполук ЕЖВ впродовж 12–72 годин самочинного переходу у газову фазу.



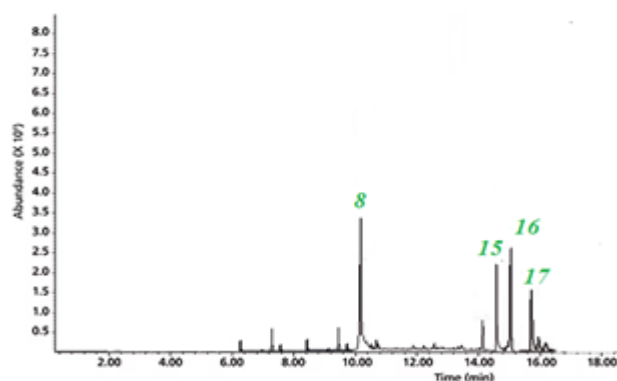
а



б



в



г

Рисунок 4.15 – Хроматограми летких сполук ЕЖВ впродовж 12 (а), 24 (б), 48 (в) та 72 (г) годин.

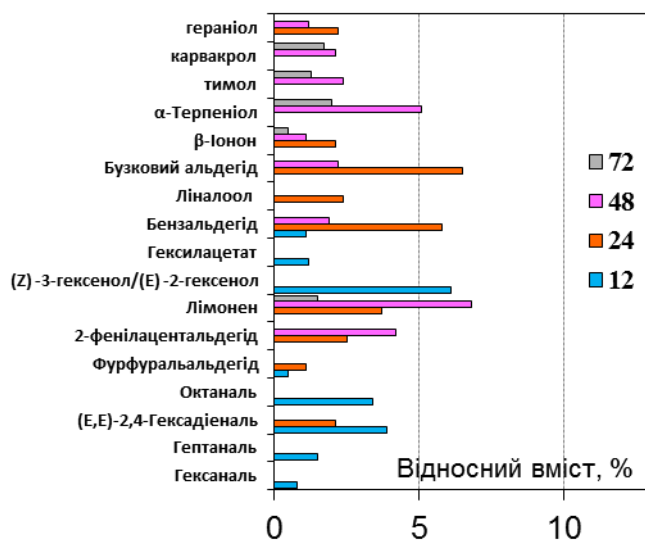


Рисунок 4.16 – Динаміка зміна відносного вмісту летких сполук ЕЖТ впродовж 12–72 годин самочинного переходу у газову фазу.

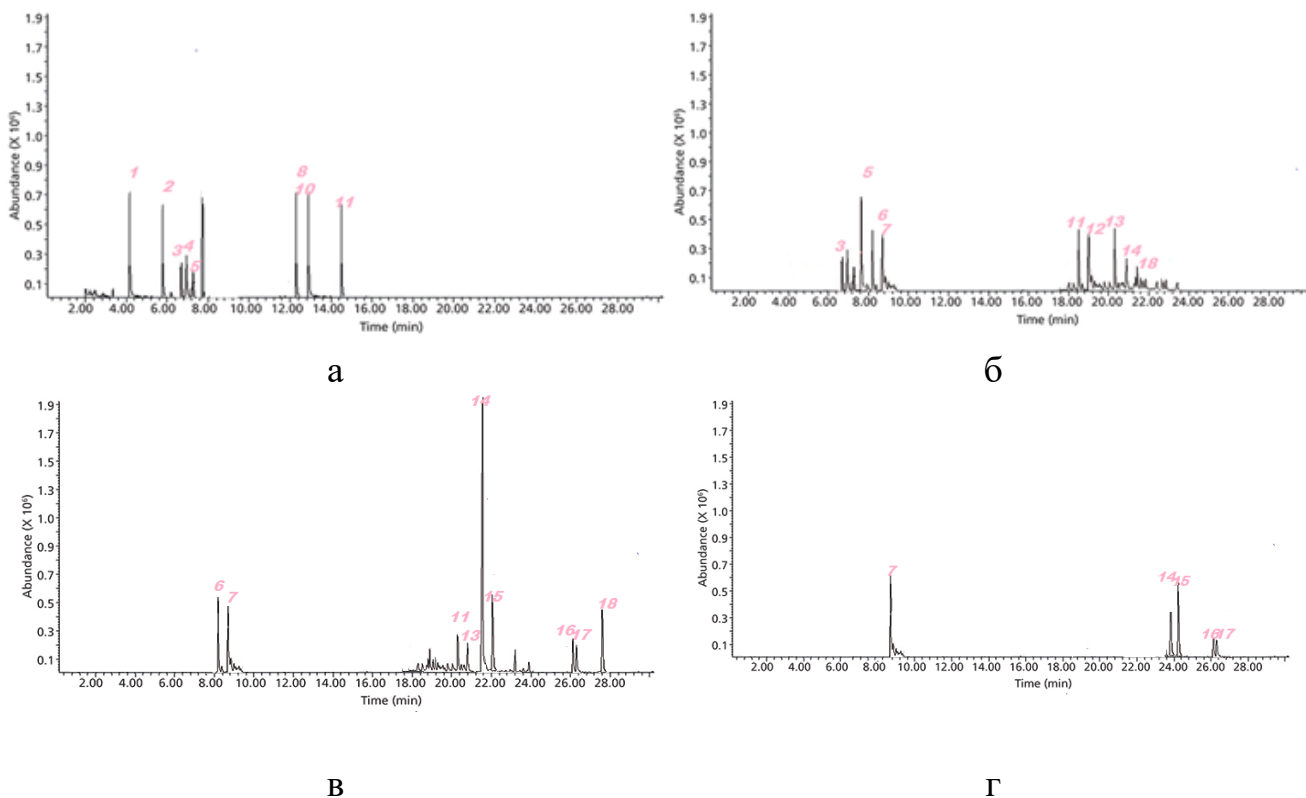


Рисунок 4.17 – Хроматограми летких сполук ЕЖТ впродовж 12 (а), 24 (б), 48 (в) та 72 (г) годин.

Таким чином узагальнюючи результати кінетики випаровування летких сполук для всіх досліджуваних екстрактів визначеною методом мас-спектрометрії твердофазної мікроекстракції (SPME) з газовою хроматографією (GC-MS), можна зробити наступні висновки:

- за 12 годин в газову фазу переходять спирти, ненасичені альдегіди (гексаналь, гептаналь, *(E,E)*-2,4-гексادیеналь) та незначна частина ароматичних альдегідів (бензальдегід, фурфуральдегід);

- за 24 годин — основна частина ароматичних альдегідів (фурфуральальдегід, бензальдегід, бузковий альдегід, ванілін), частина кетонів (переважно β -іонон та 6-метил-5-гептен-2-он) та незначна частина деяких монотерпенових сполук (лімонен, ліналоол, β -циклоцитраль, гераніол);

- за 48 годин — монотерпенові феноли (тимол, карвакрол) та інші терпенові сполуки (α -терпеніол, лімонен), альдегід — 2-фенілацетальдегід та залишкова частина кетонів (переважно 6-метил-5-гептен-2-он).

- за 72 години лише залишкова частина терпенових сполук (тимол, карвакрол, α -терпеніол, лімонен) переходить в газову фазу.

4.2.2 Дослідження закономірностей кінетики формування та механізму інгібувальної дії рослинних екстрактів як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі

Для з'ясування закономірностей формування плівки на поверхні сталі леткими сполуками рослинних екстрактів та механізму їх інгібувальної дії при корозії металів в умовах атмосферної корозії необхідно дослідити вплив сформованих плівок на електрохімічну поведінку металів та встановити природу адсорбційної взаємодії летких компонентів екстрактів із металом.

Результати зміни складу екстракту в процесі самочинного випаровування його летких сполук вказує, що формування адсорбційної плівки леткими сполуками інгібітора відбувається поступово протягом деякого часу (від 12 до 72 годин) в міру переходу летких сполук в парову фазу та їх адсорбції. У зв'язку з цим доцільним є необхідність дослідити вплив часу експозиції металу в

паровій фазі екстрактів на процес формування та захисні властивості адсорбційної плівки. Дослідження кінетики формування захисних плівок леткими сполуками рослинних екстрактів досліджували двома поляризаційними методами: визначенням середнього сталого значення поляризаційного опору (рис. 4.18) та впливу поверхневих плівок на часткові електродні процеси корозії сталевих зразків (рис. 4.19) [334-337].

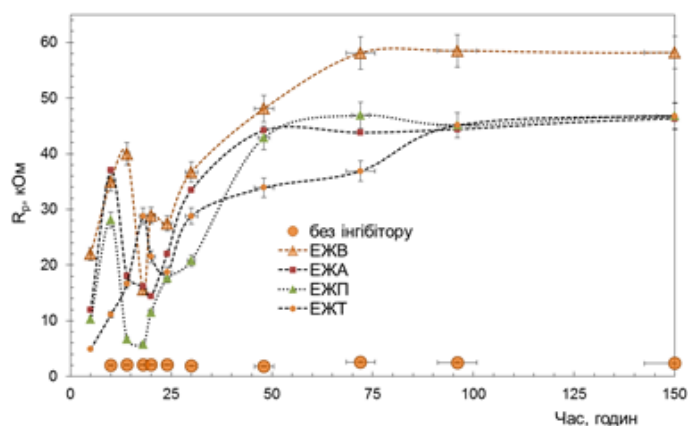


Рисунок 4.18 – Зміна середнього сталого значення поляризаційного опору (R_p) після 330 годин в умовах конденсації вологи (3% NaCl) на електродах із сталі 20 в залежності від попереднього часу формування плівки ЛІАК.

Значення поляризаційного опору на давачах, що попередньо не експонувалися в ЛІАК протягом всього часу експерименту значно нижчий, ніж на поверхні після попереднього формування захисної плівки (2-2,5 кОм). Встановлено, що інгібувальні властивості сформованих плівок залежать від попереднього часу їх формування. На рисунку представлено залежність зміни середнього стабільного значення поляризаційного опору при періодичній конденсації вологи в залежності від попереднього часу експонування в атмосфері ЛІАК (рис. 4.18). Одержані характеристики R_p для плівок, дозволяють зробити висновок, що кінетика формується у часі, має 3 етапи формування:

I етап (1–10 години) — поступове зростання значень поляризаційного опору для всіх досліджуваних екстрактів в діапазоні 10–48 кОм. Адсорбція

летких спиртів, ненасичених альдегідів (гексаналь, гептаналь, (*E,E*)-2,4-гексادیеналь) та незначної частина ароматичних альдегідів. Відбувається формування «первинної» плівки;

II етап (14–24 годин) — зменшення миттєвих значень R_p для всіх досліджуваних екстрактів в умовах конденсації вологи. Окиснення сполук на поверхні сталі, що адсорбувалися за перший етап. Відбувається адсорбція в більшості ароматичних альдегідів (фурфуральдегід, бензальдегід, бузковий альдегід, ванілін), частини кетонів (переважно β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та незначної частини монотерпенових сполук (лімонен, ліналоол, β -циклоцитраль, гераніол);

III етап (30–48 годин) — суттєве збільшення значень поляризаційного опору. Відбувається стабілізація захисних властивостей сформованої плівки. Відбувається адсорбція монотерпенових фенолів (тимол, карвакрол) та інших терпенових сполук (α -терпеніол, лімонен), альдегідів — 2-фенілацетальдегіда та залишкової частини кетонів (переважно 6-метил-5-гептен-2-он).

Значення поляризаційного опору в умовах періодичної конденсації вологи після 72 годин попереднього формування плівки для досліджуваних екстрактів зменшується у напрямку: ЕЖВ (60,1 кОм) > ЕЖА (46,9 кОм) > ЕЖП (47,8 кОм) > ЕЖТ (46,2 кОм). Найвище значення поляризаційного опору зафіксовано для ЕЖВ (R_p , кОм). ЕЖА та ЕЖП мають близькі значення поляризаційного опору, що вірогідно пов'язано з їх типовим компонентним складом. ЕЖТ має трохи нижче значення поляризаційного опору, а отже, і нижчі інгібувальні властивості. Слід відмітити, що прослідковується залежність між кінетикою самочинного випаровування летких сполук екстрактів, що представлено у попередньому розділі зі збільшенням значення поляризаційного опору. Так, ЕЖП та ЕЖА містять більшу кількість летких естерів та спиртів, насичених альдегідів та кетонів, які першочергово переходять у газову фазу. Вірогідно ці сполуки адсорбуються на поверхні сталі, що і призводить до більш високих значень поляризаційного опору у так званій, перший етап формування плівки за менш тривалий період часу, порівняно з ЕЖТ та ЕЖВ. При

використанні ЕЖВ, що містить відносно більший вміст ароматичних альдегідів процес випаровування суми основних сполук відбувається більш тривалий час і перший етап формування плівки збільшується до 14 годин, що зміщує основний період формування плівки до 40–48 годин. Результати досліджень (рис. 4.19) підтверджують, що процес формування плівки ЛІАК є поетапним, достатнім часом для формування захисної плівки є витримка зразка в атмосфері летких сполук екстрактів близько 30–48 годин.

При дослідженні кінетики формування плівки важливими є дослідження електрохімічної поведінки сталі, а саме вплив на часткові парціальні реакції корозійного процесу в залежності від часу формування плівки. Тому в роботі досліджували електрохімічну поведінку сталі після формуванні захисної плівки протягом 24–72 годин в модельному електроліті $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, що моделює нейтральне корозійне середовище атмосферної корозії [327]. Стаціонарний (безструмовий) потенціал сталі у фоновому розчині становить $-0,553$ В (рис. 4.19). При анодній поляризації електрода спостерігається активне анодне розчинення сталі. На катодній кривій до потенціалу від $-0,6$ до $-0,8$ В існує ділянка граничного струму. Саме цей процес, зазвичай, і є лімітуючою стадією корозії сталі в умовах атмосферної корозії. Поляризаційні катодні та анодні криві, отримані для сталі, як електродів після формування на поверхні захисної плівки протягом різного часу, показали, що відбувається гальмування обох часткових електродних процесів, зумовлюючи зсув потенціалу корозії в позитивну сторону. Оптимальним та достатнім часом для формування захисної плівки на поверхні металу є попередня обробка зразка протягом 48 годин в паровій фазі екстракту даної рослинної сировини. Наведені на рис. 4.19–4.20 поляризаційні криві вказують на те, що катодний процес контролюється стадією дифузії кисню, а анодний — стадією іонізації металу, тобто кінетикою реакції. При збільшенні часу формування поверхневих плівок швидкість анодного процесу практично не змінюється. Для катодного процесу зменшення граничної густини струму відбувається пропорційно часу формування плівки. Звертає на себе увагу той факт, що для всіх досліджуваних екстрактів, зі

збільшення часу формування до 48 годин, ступінь захисту суттєво збільшується (рис. 4.19–4.20, табл. 4.7). Таке збільшення інгібувальної ефективності, є особливістю використання «зелених» інгібіторів корозії, що пов'язано з кінетикою випаровування летких органічних сполук та процесом формування захисних плівок і буду досліджено далі. Слід зазначити, що зменшення катодного струму значною мірою відбувається тільки після 48 годин формування плівки, тобто за час, коли на поверхні сталі утворюється щільна плівка. Порівняння даних корозійних досліджень і даних зміни швидкості катодних і анодних процесів дозволяє зробити висновок, що гальмування швидкості корозії сталі при атмосферній корозії обумовлено гальмуванням процесу проникнення кисню повітря до поверхні металу, тобто визначається проникливістю плівки. Вивчаючи вплив плівок ЕЖВ як ЛІАК на швидкість парціальних електродних процесів анодного окиснення і катодного відновлення молекулярного атмосферного кисню в у корозивному розчині у присутності плівок на сталі, виявили, що при накладанні поляризації ЕЖВ є летким інгібітором корозії змішаного типу, який впливає на часткові електродні реакції, гальмують як катодну, так і анодну реакції корозійного процесу, обумовлюючи зміщення потенціалу корозії в позитивну сторону. Після 24 годин витримки зразка в атмосфері ЕЖВ спостерігається зменшення густини струму анодного розчинення сталі при анодній поляризації у 3,32 рази (рис. 4.19, табл. 4.7). На катодній кривій спостерігається зменшення значення граничного дифузійного струму (при $E = -0,7$ В) у 1,39 раз. Обробка електрода леткими сполуками ЕЖВ не змінює нахил анодних поляризаційних кривих, а отже і механізм розчинення сталі. Механізм анодного розчинення процесу контролюється дифузією іонів заліза крізь плівку. ЛІАК зменшують значення густини дифузійного струму, а в кінетичній області зміна нахилу катодних кривих не спостерігається. Аналогічні залежності прослідковуються і при збільшенні часу формування плівки до 48 та 72 годин. По збільшенні часу до 48 годин спостерігається значне зменшення струму анодного розчинення сталі

$I_{кор} = 1,15 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ при цьому значення коефіцієнтів гальмування при анодній поляризації (при $E = -0,47 \text{ В}$) становить 6,94, відповідно.

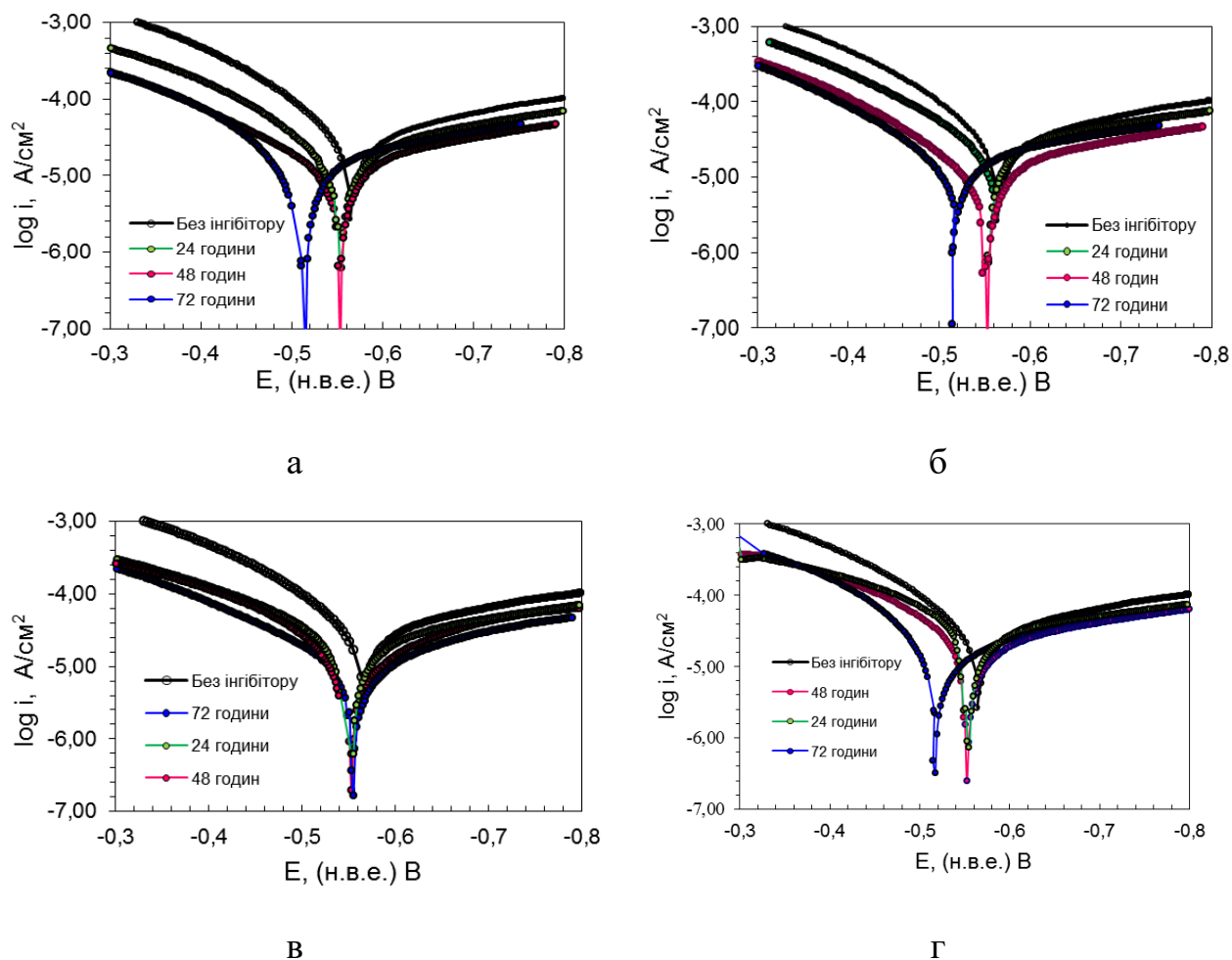


Рисунок 4.19 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 20 в розчині ($30 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaCl}$ та $50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$) і з плівкою, отриманою після формування 24, 48 та 72 години в паровій фазі а - ЕЖВ, б - ЕЖА, в - ЕЖП, г – ЕЖТ

Спостерігається більш значне зменшення граничного струму на катодній поляризаційній кривій, $\gamma_k = 2,09$. Спостерігається збільшення поляризації електрода, а, відповідно, і збільшення інгібувальної ефективності сформованої захисної плівки. Так, величина анодної поляризації сталі після обробки інгібітором протягом 24 годин при $i = 1,9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ становить 0,08 В, величина катодної поляризації сягає -0,1 В. При збільшенні часу формування захисної плівки до 48 годин 0,1 та -0,13 В, відповідно. Отримані результати свідчать, що в мірі збільшення часу формування захисної плівки від початку експозиції в

паровій фазі ЕЖВ до 72 годин також збільшуються і захисні властивості сформованого шару. Зменшення анодного струму розчинення при анодній поляризації після 72 годин формування плівки (при $E = -0,45$ В) відбувається у 7,2 рази, а граничного струму (при $E = -0,7$ В) на катодній поляризаційній кривій у 2,01 рази (табл. 4.7). Значення як анодної, так і катодної поляризації сталі після обробки ЛІАК становлять 0,1 та -0,14 В відповідно. Типова закономірність поступового підвищення протикорозійних властивостей зі збільшенням часу формування плівки прослідковується для ЕЖА, ЕЖП та ЕЖТ (рис. 4.19, табл. 4.7). По мірі збільшення часу формування захисної плівки від 24 до 48 та 72 годин спостерігається поступове зменшення струму анодного розчинення сталі, при цьому значення коефіцієнтів гальмування при анодній поляризації збільшуються ($\gamma_a = 3-8$). А також спостерігається більш значне зменшення граничного струму на катодній поляризаційній кривій при збільшенні часу формування від 24 до 48 годин ($\gamma_k = 1,5-3,5$). Спостерігається збільшення поляризації електрода, а, відповідно, і збільшення інгібувальної ефективності сформованої захисної плівки при використанні різних екстрактів. Вірогідно покращення захисних властивостей при переході від 24 до 48 годин пов'язано із утворенням плівки поверхневих хемосорбованих речовин, які спочатку адсорбуються на активних центрах, а надалі утворили хімічні сполуки (в наслідок можливої поліконденсації), або в наслідок додаткової фізичної адсорбції на плівках нового шару сполук. При цьому ступінь покриття при переході від 24 до 48 годин не змінюється суттєво і є не великою, а збільшується щільність тому зменшилася густина граничного струму. А при збільшенні до 72 годин, ступінь покриття підвищується, спостерігається зсув без струмового потенціалу в сторону позитивних значень, а величина густини граничного струму майже не змінюється. Для всіх досліджуваних екстрактів обробка металу леткими сполуками рослинних екстрактів як ЛІАК не змінює нахил анодних поляризаційних кривих, а отже і механізм розчинення сталі.

Механізм анодного розчинення процесу контролюється дифузією іонів заліза крізь плівку, а катодний процес може бути зв'язаний як із відновленням розчиненого кисню адсорбованого киснем, так і відновленням самої плівки.

Таблиця 4.7 – Параметри поляризаційних кривих на сталі 20 в розчині 30 мг/дм³ NaCl та 50 мг/дм³ Na₂SO₄ в залежності від тривалості формування плівки

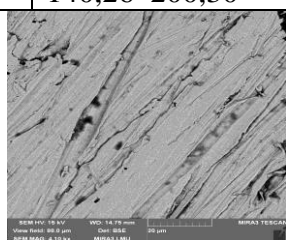
ЛІАК	Коефіцієнт гальмування, γ		Поляризація при $i = 9,7 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$		$E_{\text{кор.}}$	$I_{\text{кор.}}$, $\text{A/cm}^2 \times 10^{-5}$
	Анодного процесу при $E = -0,47 \text{ В}$	Катодного процесу при $E = -0,70 \text{ В}$	ΔE	$-\Delta E$		
Без інгібітору	-	-	-	-	-0,550	4,29
ЕЖВ						
24	3,32	1,39	0,08	0,10	-0,530	1,77
48	6,94	2,06	0,1	0,13	-0,526	1,15
72	7,2	2,01	0,1	0,14	-0,484	1,03
ЕЖА						
24	3,05	1,23	0,05	0,09	-0,535	2,17
48	5,47	2,05	0,08	0,11	-0,528	1,03
72	6,5	1,99	0,08	0,12	-0,470	1,12
ЕЖП						
24	2,02	1,51	0,05	0,09	-0,540	1,20
48	6,91	2,09	0,08	0,11	-0,530	1,01
72	7,25	2,15	0,08	0,12	-0,490	0,90
ЕЖТ						
24	2,09	1,24	0,05	0,09	-0,540	2,23
48	2,50	1,53	0,08	0,11	-0,535	1,83
72	3,48	1,62	0,08	0,12	-0,502	1,20

Наявність граничного катодного струму і гальмування швидкості катодного процесу при обробці електрода інгібітором вказує на гальмування відновлення розчиненого кисню шляхом плівки (вірогідно конденсованої), яка блокує поверхню металу. Для характеристики морфології поверхні плівки, сформованої на поверхні сталі при обробці леткими сполуками рослинних екстрактів проведено мікроскопічні дослідження за допомогою скануючої

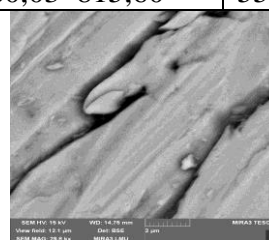
електронної мікроскопії (СЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ) (рис. 4.21–4.25). До витримки її в атмосфері летких органічних сполук екстрактів на поверхні можна виділити тільки сліди подряпин, які залишилися після механічного полірування металу (рис. 4.20) [336–337].

Таблиця 4.8 – Характеристики рельєфу поверхні зразків сталі 3 після механічної підготовки та 24–72 годин формування плівки ЛПАК (R_a - середнє значення індивідуальних вимірів; R_z - середньоквадратичне значення відхилень висоти профілю від середньої лінії.)

ЛПАК	Середня арифметична шорсткості (R_a), нм		Середня глибина шорсткості (R_z), нм	
	24 години	48 годин	24 години	48 годин
Без інгібітора	184,21–189,74	191,14–199,61	795,12–810,12	810–842,21
ЕЖВ	111,07–145,21	92,23–101,73	585,31–709,22	490,85–540,71
ЕЖА	123,07–195,43	104,75–171,35	629,31–809,10	510,85–580,90
ЕЖП	130,11–181,24	110,86–152,43	601,05–783,20	502,85–530,72
ЕЖТ	140,26–200,30	120,11–190,50	680,03–815,60	550,85–580,17

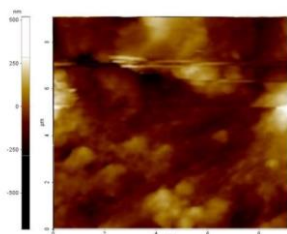
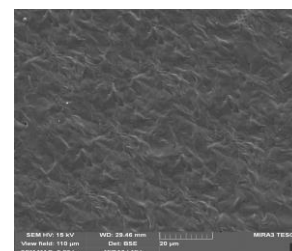
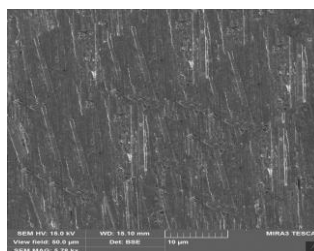
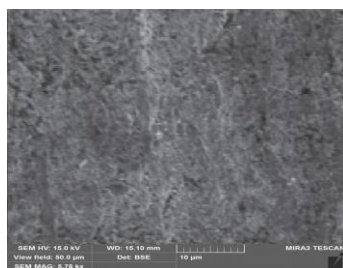


20 μm

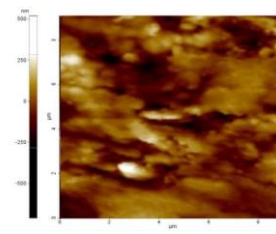


1 μm

Рисунок 4.20 – СЕМ-зображення поверхні сталі після механічної підготовки.



а



б

в

Рисунок 4.21 – СЕМ-зображення поверхні сталі 3: після формування плівки протягом 24 (а), 40 (б), 48 (в) годин леткими сполуками ЕЖВ.

2D АСМ-зображення поверхні сталі 3 після 24 годин (а), і (б) 48 годин.

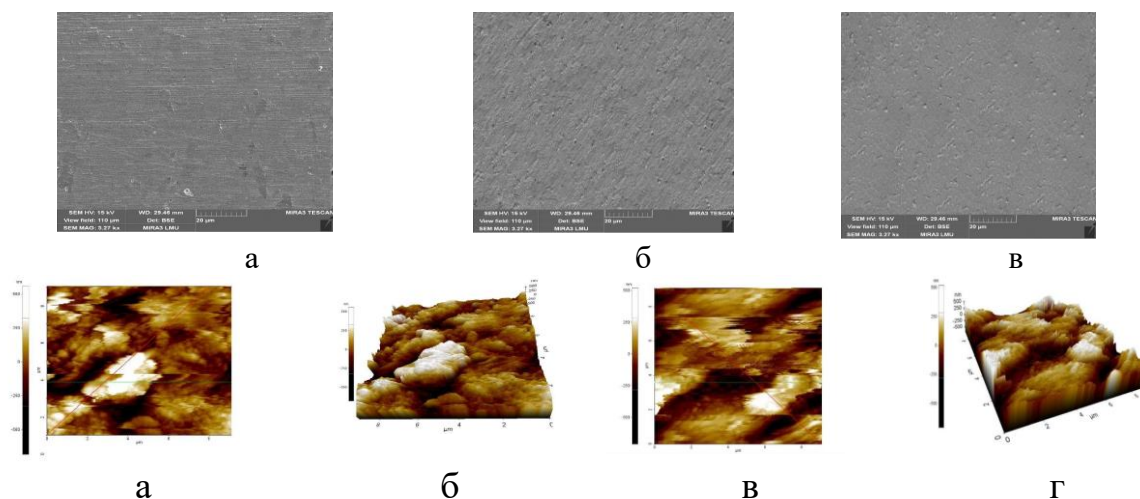


Рисунок 4.22 – Морфологія поверхні сталі 3 (SEM): після формування плівки протягом 24 (в), 40 (б), 48 (в) годин леткими сполуками ЕЖА. 2D та 3D АСМ поверхні сталі після 24 годин (а-б), (б) і 48 годин (в-г).

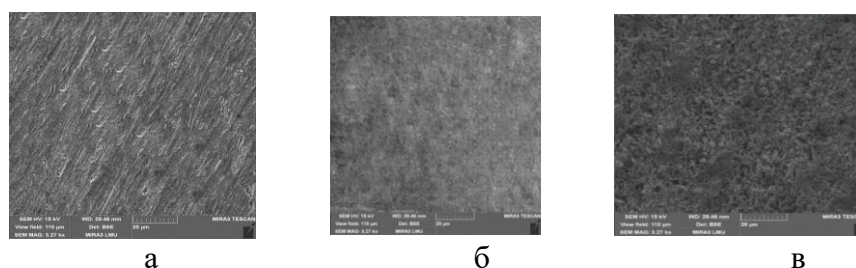


Рисунок 4.23 – Морфологія поверхні сталі 3 (SEM 20 μm) зразків після формування плівки протягом 24 (а), 40 (б), 48 (в) годин леткими сполуками ЕЖП.

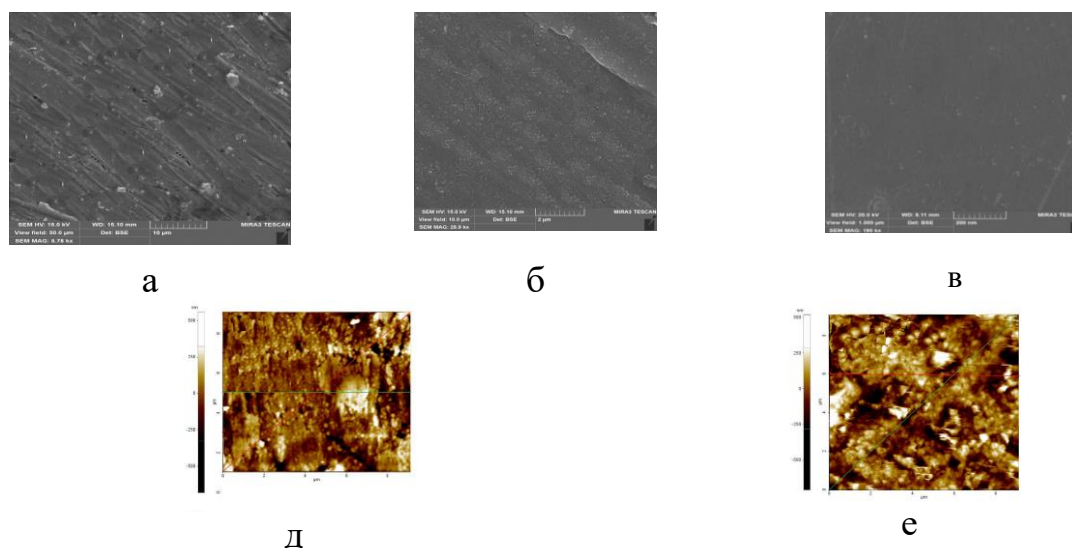


Рисунок 4.24 – СЕМ-зображення поверхні сталі 3 після 48 годин формування плівки леткими сполуками ЕЖП при різному збільшенні (а – 10 μm; б – 2 μm; в – 200 nm). 2D АСМ-зображення поверхні сталі 3 після 24 (д) та 48 (е) годин формування плівки.

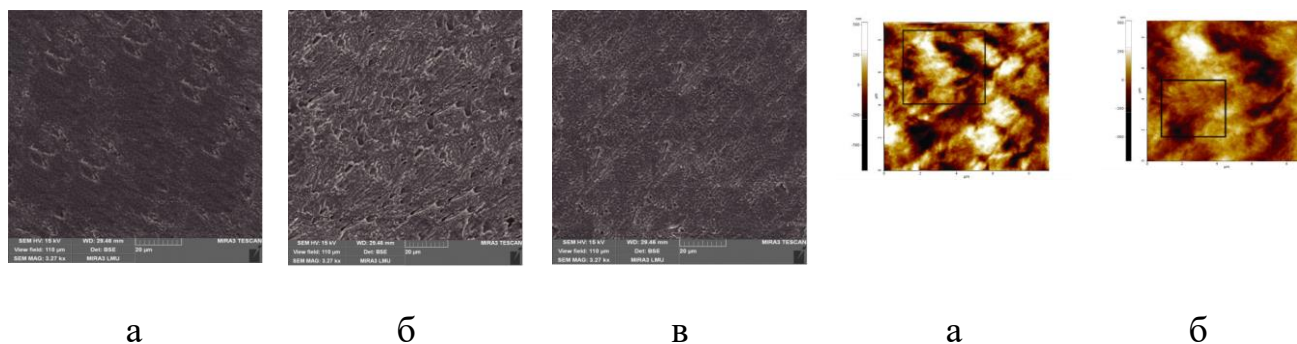


Рисунок 4.25 – СЕМ-зображення поверхні сталі 3 (20 μm): після формування плівки протягом 24 (а), 40 (б), 48 (в) годин леткими сполуками ЕЖТ. 2D АСМ-зображення поверхні сталі 3 після 24 (в), 48 (г) годин формування плівки.

На поверхні зразків сталі після обробки вже впродовж 24 годин леткими сполуками екстрактів формується захисна плівка (рис. 4.21–4.25). Морфологія плівок в залежності від використаного рослинного екстракту та часу формування має різний зовнішній вигляд (морфологію). Так, після 40–48 годин експозиції зразків видно, що на поверхні сталі сформувалася плівка, морфологія якої є більш суцільною і «заповненою» порівняно з 24 годинами формування плівки для всіх досліджуваних екстрактів. Зі збільшенням часу формування захисної плівки до 72 годин, сформована плівка є більш гладкою та щільною, та типовою до всіх досліджуваних екстрактів. Додатково методом атомно-силової мікроскопії досліджено морфологію та локальні характеристики поверхні сталевих зразків після 24 та 48 годин формування плівки леткими сполуками досліджуваних екстрактів як ЛІАК. Топографія 2D/3D поверхні свідчать, що після адсорбції ЛІАК поверхня сталі має різний зовнішній вигляд в залежності від часу формування плівки, що зменшую середньо арифметичну та середньо глибину шорсткість поверхні. Для оцінки параметрів шорсткості були використані параметр середньої арифметичної шорсткості (середнє значення набору індивідуальних вимірювань поверхні: піків і впадин) (R_a), нм та середня глибина шорсткість (середньоквадратичне значення) висоти профілю відхилення від середньої лінії) (R_z), нм (табл. 4.8).

Результати, ще раз підтверджують, що формування плівок на поверхні металу відбувається поетапно, протягом певного часу. Зниження шорсткості поверхні сталевого зразка, витриманого в атмосфері летких сполук, в порівнянні з фоновим зразком підтверджується результатами профілометрії. При збільшенні часу експонування зразків від 12 до 48 годин в атмосфері ЛАК, шорсткість поверхні зменшується, що вказує на поступове заповнення поверхні сталі адсорбованими сполуками та формування більш суцільної плівки, що як наслідок і має вищі захисні властивості. Тобто отримані результати АСМ вказують, що процес формування захисної плівки супроводжується ростом її товщини. Використання екстрактів як ЛАК призводить до формування захисної плівки товщиною 25–40 нм [338].

Для вивчення механізму формування захисних плівок при використанні екстрактів як ЛАК, отримано ІЧ-спектри рослинних екстрактів (рис. 4.26) та ІЧ-спектри поглинання плівки сформованої на поверхні сталі після 48 годин формування плівки. Для досліджуваних екстрактів характерні смуги поглинання в області $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, що, вірогідно, свідчить про присутність міжмолекулярного водневого зв'язку. В екстрактах присутні аліфатичні CH_3 - і CH_2 -групи, про що свідчать смуги поглинання в області $2930\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ (валентні коливання CH_3 - й CH_2 - груп) і області $1463\text{--}1377\text{ см}^{-1}$ (деформаційні коливання). На спектрі присутні характерні смуги поглинання в області $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$, які відносяться до коливань ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку C-H , та деформаційні коливання $1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, які відповідають спиртовим групам). Інтенсивне поглинання $\nu(\text{O-H})$ и $\nu(\text{C-O})$ в області $1420\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ вказує на наявність карбонових кислот в досліджуваних екстрактах. Так само смуги поглинання в області $3550\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ відносяться до пов'язаних валентних коливань спиртів поліфенолів, що свідчить про присутність цих сполук у досліджуваному екстракті та узгоджується з даними газової хромато-мас-спектрометрії.

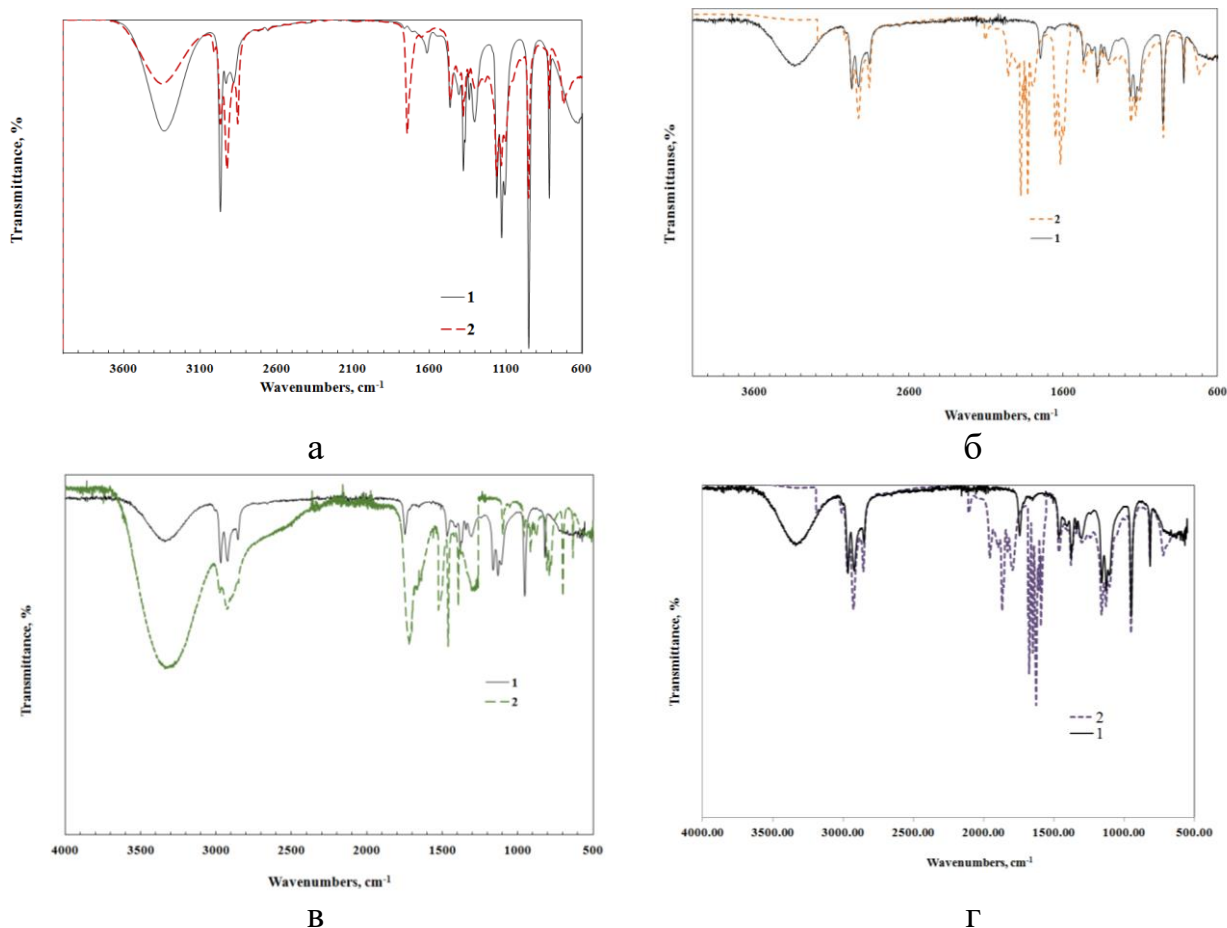


Рисунок 4.26 – ІЧ-спектри поглинання (1) а–ЕЖВ, б–ЕЖА, в–ЕЖП, г–ЕЖТ та ІЧ-спектри віддзеркалення (2) поверхні сталі 08КП обробленої інгібіторами.

Смуги поглинання в області $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ відносяться до валентних коливань карбонільної групи кетонів, коливань ароматичного кільця, а також вільних і пов'язаних карбоксильних груп, що свідчить про присутність цих сполук у досліджуваному екстракті і також підтверджується даними газової хромато-мас-спектрометрії. ІЧ-спектрам поверхні сталі після 48 годин витримки в атмосфері летких сполук досліджуваних екстрактів, що використовувались як ЛІАК характерні смуги відображення, що попередньо ідентифіковані для досліджуваних екстрактів, але з меншою інтенсивністю (рис. 4.26). Для всіх досліджуваних екстрактів спільним є наявність інтенсивних смуг віддзеркалення в області $2500\text{--}35000\text{ cm}^{-1}$, що відносяться до смуги валентних коливань ОН-груп, та поява інтенсивних смуг в діапазоні $1600\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$. Для вивчення механізму формування захисних плівок при

використанні екстрактів як ЛІАК, отримано ІЧ-спектри рослинних екстрактів (рис. 4.26) та ІЧ-спектри поглинання плівки, сформованої на поверхні сталі після 48 годин витримки в закритому об'ємі із ЛІАК. Для всіх досліджуваних екстрактів спостерігають наявність коливань в області 1800–1580 см^{-1} , що в більшій мірі характерні альдегідам, а також спостерігається коливання в області 1750–1600 см^{-1} , які характерні для валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ груп кетонів. Спостерігається наявність смуг віддзеркалення в області 1550–1400 та 3300 см^{-1} , які характерні для коливань ароматичних структур. Це дає змогу очікувати, що такі сполуки як монотерпенові феноли та теренові сполуки перейшли в газову фазу і адсорбувалися на поверхні металу. Тому можна прогнозувати, що ці сполуки адсорбувалися на поверхні сталі в процесі формування плівки. Присутність деформаційних коливань в діапазоні 1300–1200 см^{-1} , які відповідають спиртовим групам, дають підстави очікувати адсорбцію спиртів, кількість яких є значущою серед летких сполук екстрактів. Порівняння результатів ІЧ-спектрального аналізу поверхні та отримані результати СЕМ, АСМ вказують, що процес формування захисної плівки супроводжується ростом її товщини, та обумовлено формуванням адсорбційно-полімеризаційного шару. Спільним для досліджуваних екстрактів в більшій, або меншій міри є поява інтенсивних смуг поглинання в області 1680–1640 см^{-1} , що притаманні $\nu(\text{C}=\text{C})$ групам та появою інтенсивних смуг поглинання валентних зв'язків в області 2800–2500 см^{-1} , що можуть відповідати продуктам окисного та ізомерного перетворення компонентів рослинного екстракту або продуктів їх полімеризації (конденсації). З літературних джерел відомо, що тимол, карвакрол, що є складовими екстрактів, здатні необоротно окиснюватись за різними механізмами: як з утворенням фенокисьного радикала з подальшою димеризацією і полімеризацією [340], так і з формуванням відповідних *o*- та *n*-хінонів. Враховуючи мікроскопічні дослідження та топографію поверхні плівок та їх товщину, результати ІЧ-спектрального аналізу поверхні, результати пришвидшених корозійних та електрохімічних випробувань, можна стверджувати, що в основі механізму

формування захисних плівок ЛПАК — низка складних процесів. Процес формування на поверхні металу захисної плівки леткими сполуками екстрактів, має пролонгований характер, що пов'язано з динамікою самочинного випаровування летких сполук, хімічною адсорбцією та процесів їх часткової полімеризації/окиснення на поверхні сталі, що супроводжується ростом її товщини, та обумовлено утворенням адсорбційно-полімеризаційного шару з максимальними захисними властивостями після 48–50 годин. Вірогідно це пов'язано з тим що, шляхом багатокomпонентного складу екстрактів під час формування плівки, відбувається спочатку адсорбції на поверхні сталі та далі вже їх хімічне перетворення, що вірогідно, пов'язано з процесами поліконденсації, які відбуваються внаслідок взаємодії між собою вже адсорбованих сполук. Для встановлення компонентного складу покривів та можливо ідентифікації продуктів хімічного перетворення/взаємодії рослинних екстрактів на поверхні сталі виконували методом газової хромато-мас-спектрометрії якісний аналіз летких сполук ацетонових змивів (об'єм 20 мл), отриманих з поверхні металу, заздалегідь обробленої інгібіторами (рис. 4.27, табл. 4.9). У змиві з поверхні металу, попередньо експонованому в атмосфері летких сполук екстрактів, ідентифіковано сполуки, що є типовими для екстрактів. А також ідентифіковані сполуки, що не були ідентифіковані в екстрактах (карвон, *цис* та *транс* ізомер (+)-оксид лімонену, *о*- та *п*-хінон, цитраль, гераніол). Також присутні більш високомолекулярні сполуки складної будови, а саме адукти конденсації кетонів та альдегідів, та складові продуктів полімеризації тимолу або карвакролу (табл. 4.9). Утворення поліконденсованих та продуктів полімеризації речовин приводить до суттєвого підвищення захисної здатності плівок. Також вірогідно, проміжні продукти окиснення беруть участь у полімерних перетвореннях, що призводять до утворення захисної плівки. Ідентифікація цих компонентів у змиві вказує на хімічне перетворення та окиснення органічних сполук після адсорбції на поверхні металу.

Таблиця 4.9 – ГХ-МС аналіз ацетонових змивів отриманих з поверхні сталі 20, що попередньо витримана в атмосфері летких сполук екстрактів

Сполуки	RT (min)	Відсотковий вміст (%)
Екстракт жома винограду (72 години)		
<i>n</i> -хінон	3,05	5,1
Диванілін	4,53	2,8
Фенілацетальдегід	5,06	1,5
(<i>R</i>)-(-)-карвон	10,81	1,9
(+)-оксид лімонену	12,21	2,1
Цитраль	14,46	1,5
Гераніол	15,01	4,8
Не ідентифіковано	17,29	5,5
Цинамальдегід	18,01	1,8
Диванілін/поліванілін	18,12	2,04
Продукти полімеризації тимолу/карвакролу	25,11	8,1
Ванілінбензальдегід	26,8	2,1
Екстракт жома абрикоса (72 години)		
<i>n</i> -хінон	4,53	12,2
фенілацетальдегід	5,07	1,5
(+)-оксид лімонену	10,82	3,9
(<i>R</i>)-(-)-карвон	12,21	8,1
Цитраль	14,50	4,5
Гераніол	17,30	1,8
Не ідентифіковано	20,84	2,04
Поліванілін	24,99	6,1
Продукти полімеризації тимолу/карвакролу	25,95	9,6
Ванілінбензальдегід	28,65	-
Екстракт жома персика (72 години)		
-	1,81	2,1
<i>n</i> -хінон	4,58	12,2
фенілацетальдегід	5,87	1,5
(+)-оксид лімонену	10,82	3,9
(<i>R</i>)-(-)-карвон	12,21	8,1
Цитраль	14,50	4,5
Гераніол	17,30	1,8
Не ідентифіковано	20,84	2,04
-	24,99	5,1
Продукти полімеризації тимолу/карвакролу	25,95	10,8
Не ідентифіковано	28,65	-
Не ідентифіковано	24,99	-
Екстракт жома томата (72 години)		
<i>n</i> -хінон	4,58	12,2
фенілацетальдегід	5,27	1,5
(+)-оксид лімонену	10,83	3,9
(<i>R</i>)-(-)-карвон	12,21	8,1
Цитраль	14,50	4,5
Гераніол	17,30	1,8
Не ідентифіковано	20,84	2,04
-	24,99	5,3
Продукти полімеризації тимолу/карвакролу	25,95	6,7
Не ідентифіковано	28,65	-
Не ідентифіковано	24,99	-

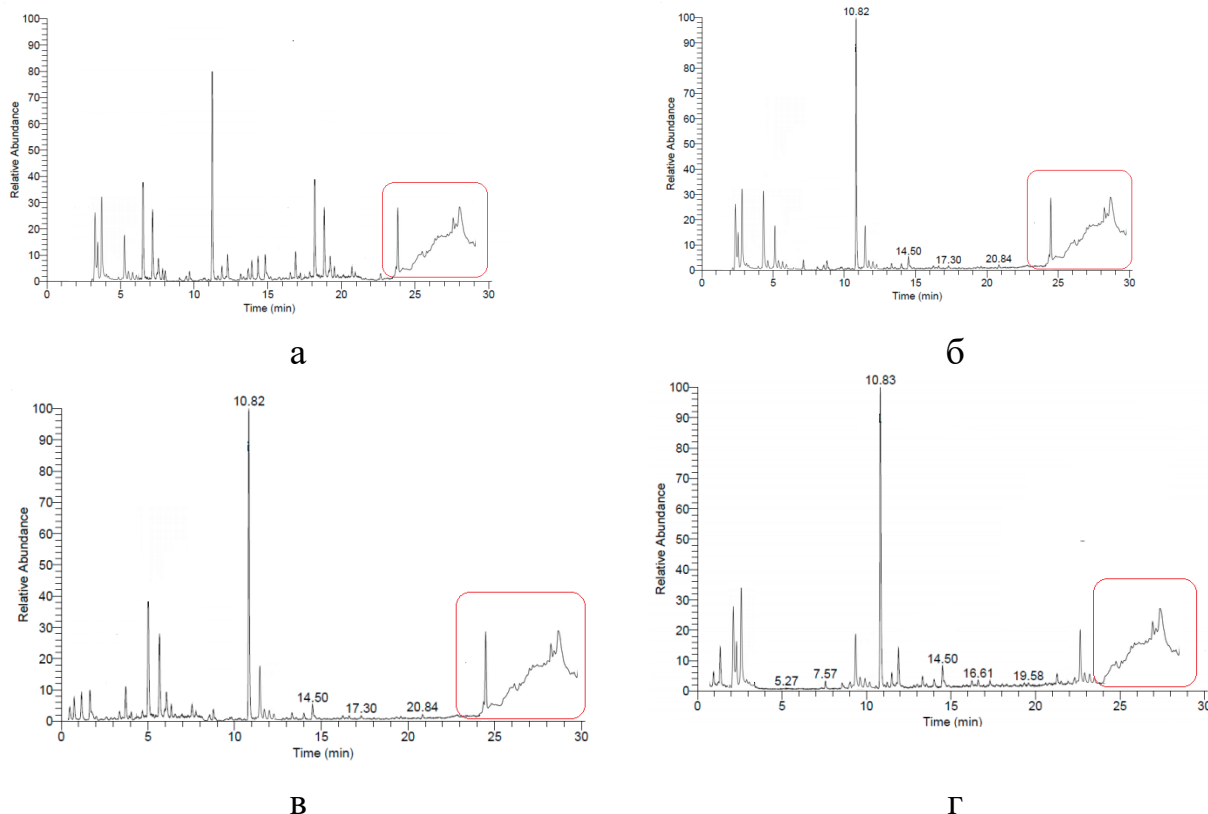


Рисунок 4.27 – Хроматограма ацетонового змиву с поверхні сталі 20, що попередньо витримана в атмосфері летких сполук екстрактів: а–ЕЖВ, б–ЕЖА, в–ЕЖП, г–ЕЖТ (72 години).

Тобто на основі сукупності експериментальних даних, можна зробити висновок, що формування адсорбційної плівки має пролонгований характер зі зміною ефективністю дії та досягненням максимальних захисних властивостей після 48–50 годин, і включає процес полімеризації та поліконденсації, що відбувається ступенево з утворенням макромолекул шляхом взаємодії реакційних центрів сполук екстрактів.

Отже, враховуючи результати хромато-мас-спектрального, аналізу є додатковим фактом, що процес формування плівки включає адсорбцію летких сполук, модифікацію захисної плівки, що пов'язано з процесами поліконденсації/полімеризації, які відбуваються внаслідок взаємодії між собою адсорбованих сполук, а також включає процес повільного окислення сполук атмосферним киснем в присутності іонів Fe^{2+} поверхні металу. Додатково із використанням модельних речовин методом ГХ-МС підтверджено формування

адуктів поліконденсації альдегідів (диванілін (R_t –18,12, поліванілін R_t –18,67), альдегідів та кетонів (R_t –12,45) та продуктів полімеризації/поліконденсації тимолу та/або карвакролу (R_t –31,80) на поверхні сталі, що ідентифіковані у змивах із поверхні. В сукупності ці процеси призводять до утворення в часі більш щільного шару поліконденсованих/полімеризованих сполук, а формування плівки і інгбування корозійного процесу відбувається за адсорбційно-полімеризаційним механізмом. Отримані результати вимагають детального вивчення протикорозійної ефективності індивідуальних сполук, для встановлення інформації чи відбувається підвищення інгібуючих властивостей у процесі формування плівки, шляхом полімеризації чи інших фізико-хімічних процесів, чи це лише прерогатива рослинних екстрактів і це обумовлено багатокомпонентністю рослинних екстрактів. Суміш містила: тимол/карвакрол, гексаналь, 2-фенілацетальдегід, ванілін, бензальдегід, лімомен, ліналоол, β -циклоцитраль, що були розчинені у ізопропанолі приблизно у відсоткових співвідношеннях, які встановлено у рослинних екстрактах. Додатково встановлено, що захисна ефективність модельної суміші в умовах періодичної конденсації вологи (80 діб) дорівнює 98%, що свідчить про підвищені захисні властивості для модельної суміші відносно індивідуальних сполук.

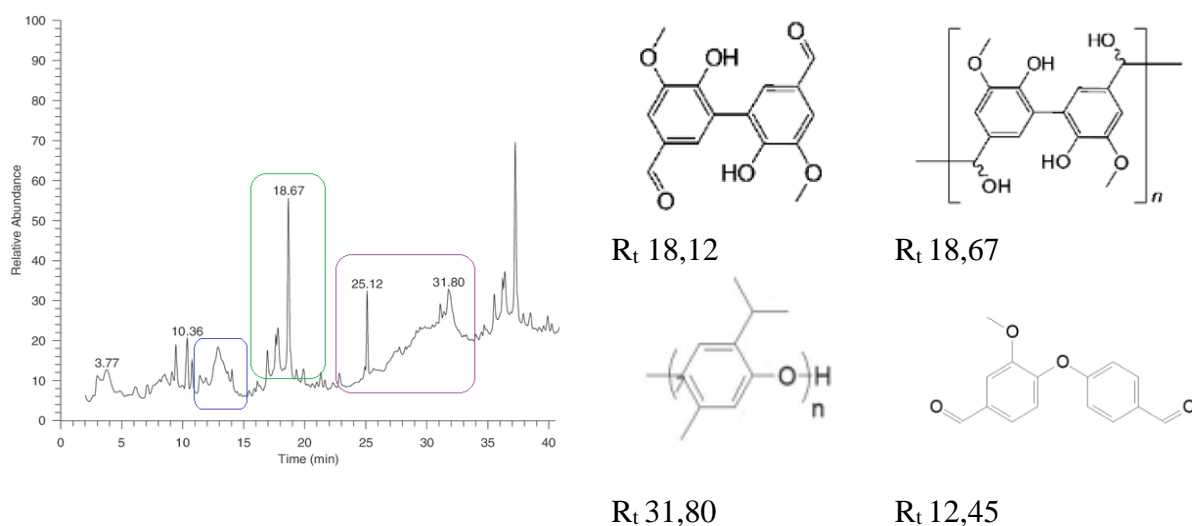


Рисунок 4.28 – Хроматограма та структури ідентифікованих сполук ацетонового змиву с поверхні сталі 3, що попередньо витримана в атмосфері суміші модельних летких сполук 72 години.

Механізм інгібування сталі леткими сполуками рослинних екстрактів досліджували за даними гравіметричних та електрохімічних методів, мікроскопічних та ІЧ-спектральних методів досліджень поверхні сталі, кінетики самочинного випаровування летких сполук та їх адсорбції на поверхні металу. Аналіз результатів кінетики зміни складу летких сполук рослинних екстрактів, протикорозійних властивостей плівок та вплив поверхневих плівок на часткові електродні процеси корозії залежно від часу формування свідчить, що за рахунок багатокomпонентного складу екстрактів процес формування плівки ЛІАК вірогідно відбувається у декілька етапів:

- На першому етапі (1–24 години) відбувається адсорбція на поверхні зразків з природним мономолекулярним шаром продуктів окиснення металу більш летких та адсорбційно-активніших до такої поверхні компонентів екстрактів — спирти, ненасичені альдегіди та ароматичні альдегіди та менш леткі монотерпенові сполуки (лімонен, ліналоол, β -циклоцитраль, гераніол).

- Другий етап (до 48 годин) супроводжується адсорбцією кетонів, ароматичних альдегідів та меншої частини монотерпенових фенолів (тимолу, карвакролу) та інших терпенових сполук (α -терпеніол, лімонен). Відбувається процес хімічного перетворення/полімеризації/поліконденсації адсорбованих сполук на поверхні сталі та утворення адуктів, що формують тонкий адсорбційно-полімеризаційний шар з поліпшеними інгібувальними властивостями.

- Третій етап — потовщення сформованої захисної плівки за рахунок додаткової адсорбції залишкової частини терпенових сполук (тимол, карвакрол, α -терпеніол, лімонен).

Таким чином на основі комплексу корозійно-електрохімічних досліджень, спектральних та мікроскопічних методів аналізу спрямованих на встановлення механізму захисної дії екстрактів рослинної сировини як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі, можна зробити певні висновки. Процес формування на поверхні металу захисної плівки леткими сполуками екстрактів має пролонгований характер, що зумовлено їх випаровуванням, адсорбцією та

хімічним перетворенням на поверхні сталі. Встановлено формуванням бар'єрного адсорбційно-полімеризаційного шару леткими сполуками екстрактів і продуктами їх конденсації та полімеризації, що супроводжується ростом товщини захисної плівки. Вірогідно, проміжні продукти окиснення беруть участь у полімерних перетвореннях, що призводить до утворення захисної плівки.

4.3 Випробування функціональних властивостей інгібованих матеріалів для захисту металів в умовах корозійно-агресивного повітряного середовища

Відповідно до встановлених норм, використання інгібіторів для захисту від атмосферної корозії при тимчасовому зберіганні та транспортуванні металевих виробів в атмосфері вологого повітря в широкому діапазоні температур навколишнього середовища, особливо в умовах середньої кліматичної зони у закритих контейнерах або герметичних пластикових упаковках рекомендовано використовувати тип консервації із використанням носіїв (пористих адсорбентів) або пакувального матеріалу, інгібований папір або плівка. Рекомендовано проводити вибір носія і інгібітору в залежності від конструкційних особливостей виробів (конфігурації, габаритів), зручності застосування та детально представлено у технологічних рекомендаціях щодо використання інгібітора. Для практичного використання рослинних екстрактів запропоновано використання як носіїв — гранули пористого синтетичного цеоліту, силікагелю. Спосіб застосування включає насичення гранул/порошку носія інгібітором (просочення) і їх розміщення в герметичному об'ємі. При застосуванні інгібіторів корозії на носіях відстань від носія інгібітора до поверхні, що захищається, повинна бути не більше 25 см або безпосередньо у контакті. При цьому об'ємна густина пористого носія в залежності від площі поверхні, що захищається, повинна бути від 80 до 150 г/м³ об'єму упаковки. Оцінку ефективності проводили при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температурі без та з періодичною конденсацією вологи на зразках

протягом тривалого періоду 120 та 100 діб (попередній час інгібування 72 години). Отримані результати свідчать про високу ступінь захисту із використанням всіх використаних носіїв (табл. 4.10).

Таблиця 4.10 – Прискорені корозійні випробування екстрактів рослинної сировини як летких інгібіторів корозії сталі 3 у повітряних середовищах

Умови підвищених значеннях постійної вологості повітря (дистильована вода, 95%) і температурі без конденсації вологи на зразках при 40 (I) та 55 (II) ° C, 120 діб										Носій
Швидкість корозії, г×м ² /годину					Ступінь захисту (Z), %				Умови	
ЕЖВ	ЕЖА	ЕЖП	ЕЖТ	Без інгібітору	ЕЖВ	ЕЖА	ЕЖП	ЕЖТ		
0,00267	0,00865	0,00938	0,01106	0,11453	97,67	92,44	91,80	90,34	I	Цеоліт
0,00373	0,00389	0,01129	0,00564	0,149573	91,51	91,16	90,13	87,18	II	
0,00251	0,00854	0,00862	0,01000	-	97,80	92,54	92,47	91,27	I	Силікагель
0,00335	0,00936	0,00368	0,00403	-	92,39	91,82	91,63	90,84	II	
0,00403	0,00469	0,00538	0,00484	-	96,48	95,91	95,30	95,77	I	Інгібований парі
0,00387	0,00480	0,0105	0,00536	-	91,212	89,090	90,77	87,8	II	
Умови підвищених значеннях відносної вологості повітря і температури з періодичною конденсацією дистильованої вологи на зразках при 40 (I) та 55 (II)° C, 100 діб										
0,02405	0,02788	0,0272	0,025657	0,24431	90,14	88,56	88,84	89,49	I	Цеоліт
0,03014	0,03464	0,03380	0,05273	0,25232	88,05	86,26	86,60	79,10	II	
0,02437	0,02772	0,02727	0,02581	-	90,02	88,6	88,83	89,43	I	Силікагель
0,03395	0,03769	0,0353	0,04663	-	86,54	85,05	85,9	81,52	II	
0,02501	0,03125	0,02791	0,02631	-	89,76	87,20	88,57	89,22	I	Інгібований папір
0,03472	0,0453	0,035332	0,04159	-	86,23	82,03	85,99	83,51	II	

Прискореними випробуваннями в камері вологості (при періодичній конденсації вологи протягом 120 діб) встановлено, що ступінь захисту сталі при використанні паперу, інгібованого інгібіторами визначених гравіметричним методом становить близько 91,8–83% та не поступається паперу протикорозійному інгібованому УНІ-22-80 ($Z = 80,4\%$). Вибір типу протикорозійного основи для отримання інгібованих матеріалів рекомендовано обирати із урахуванням запланованого способу консервування, складності металовиробів та інших технологічних умов протикорозійного захисту. Ріст колоній аспергілу на папері, обробленому інгібітором, спостерігався слабкіший ніж в контролі (менша загальна площа ураження, на самому папері ріст відсутній, тільки навколо), що показує слабку, але інгібуючу дію на проростання спор *Aspergillus niger*. Ріст колоній пеніцилу зі спор на суміші спеціалізованого для пліснявих грибів середовища Чапека та фізіологічного розчину показав інтенсивний ріст міцелію на поверхні скла чашки Петрі.

Проведено дослідження інгібіторів корозії на фунгіцидність (рис. 4.29).



Aspergillus niger

Penicillium chrysogenum

Рисунок 4.29 – Оцінка фунгіцидності інгібітору відносно тест-культур *Aspergillus niger* та *Penicillium chrysogenum*. (6 добова культура на папері, обробленому інгібітором та не обробленому інгібітором).

Папір в контролі практично повністю заріс міцелієм пеніцилу, оскільки волокна целюлози та добавки, що містить папір також є живильним середовищем для пліснявих грибків. Папір, оброблений інгібітором, показав

добре видиме інгібування росту міцелію як на його поверхні так і в суміжному просторі чашки Петрі.

Висновки до розділу 4

1. Аналіз результатів прискорених корозійних випробувань свідчить, що досліджувані екстракти забезпечують захист металу від корозії в умовах при підвищених значеннях постійної вологості повітря ($Z = 95-90\%$) і температурі без та з періодичною конденсацією вологи на зразках ($Z = 98-99\%$) слабо агресивної та мінералізованої плівки вологи, а також є ефективними як при низькій ($43-60\%$) відносній вологості повітря ($\gamma = 9,0-21$), так і при її збільшенні ($85-95\%$) ($\gamma = 9,0-19$).

2. На основі комплексу методів дослідження встановлено процес формування, механізм захисної дії та структура захисних плівок утворених леткими сполуками рослинних екстрактів на поверхні сталі. Встановлено, що саме леткими сполуками для екстрактів є: альдегіди (гексаналь, гептаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід), естери, спирти, кетони (β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенові сполуки (ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол).

3. Встановлено кінетику випаровування летких сполук рослинних екстрактів та доведено, що за перші 12 годин в газову фазу переходять спирти, ненасичені альдегіди (гексаналь, гептаналь, (E,E) -2,4-гексادیеналь) та незначна частина ароматичних альдегідів (бензальдегід, фурфуральдегід). Протягом 24 годин — ароматичні альдегіди (фурфуральдегід, бензальдегід, бузковий альдегід, ванілін), частина кетонів (β -іонон та 6-метил-5-гептен-2-он) та незначна частина монотерпенових сполук (лімонен, ліналоол, β -циклоцитраль, гераніол). В продовж 48 годин — монотерпенові феноли (тимол, карвакрол) та інші терпенові сполуки (α -терпеніол, лімонен), альдегіди (2-фенілацетальдегід) та залишкова частина кетонів (6-метил-5-гептен-2-он). За 72 години залишкова частина терпенових сполук (тимол, карвакрол, α -терпеніол, лімонен) випаровується.

4. На основі комплексу корозійних (гравіметричних та електрохімічних методів дослідження), мікроскопічних та ІЧ-спектральних методів аналізу поверхні сталі та кінетики самочинного випаровування летких сполук та їх адсорбції на поверхні металу встановлено, що процес формування захисної плівки леткими сполуками екстрактів має пролонгований характер, що зумовлено їх випаровуванням, адсорбцією та хімічним перетворенням на поверхні сталі. Встановлено формуванням бар'єрного адсорбційно-полімеризаційного шару леткими сполуками екстрактів і продуктами їх конденсації та полімеризації, що супроводжується ростом товщини захисної плівки (25–40 нм). Пролонгований ефект формування та підвищення ефективності дії обумовлено формуванням адуктів поліконденсації альдегідів та кетонів, продуктів полімеризації/поліконденсації тимоли та карвакролу.

5. Електрохімічними дослідженнями встановлено, однаковість впливу сформованих плівок леткими сполуками на часткові парціальні реакції корозійного процесу. Досліджувані екстракти, відносяться до летких інгібіторів корозії змішаного катодно-анодного типу, які підвищують поляризацію катодних та анодних реакцій корозійних процесів і зміщують потенціал корозії сталі у більш позитивному напрямку, а механізм інгібувальної дії. Використовуючи комплекс корозійно-електрохімічних, спектральних методів досліджень та мікроскопічного аналізу сумісно із визначенням елементного складу поверхні встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, що формують бар'єрний адсорбційно-полімеризаційний шар із сталевою поверхнею.

6. Для практичного використання рослинних екстрактів як інгібіторів атмосферної корозії запропоновано застосовувати матеріали із їх вмістом, а саме: цеоліт, силікагель та інгібітований папір. Встановлено фунгіцидність дії інгібіторів відносно тест-культур *Aspergillus niger* та *Penicillium chrysogenum*.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях [317], [324], [334], [335], [336], [337], [341], [342].

РОЗДІЛ 5 РОСЛИННІ ЕКСТРАКТИ ЯК ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ СТАЛІ У ВОДНИХ СИСТЕМАХ

5.1 Інгібування корозії сталі у нейтральних водних розчинах

Оскільки метою роботи є створення інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук, загальновизнано, що при визначенні ступеня універсальності інгібітору метали та сплави піддають випробуванням у водних середовищах різної корозивної агресивності, а саме дистильованій, водопровідній воді та в модельних розчинах. Тому в цьому розділі представлені дослідження оцінки інгібувальної ефективності досліджуваних екстрактів у різних модельних розчинах водних систем, вплив температури та перемішування на ефективність інгібування. Для подальшого з'ясування особливостей механізму захисної дії рослинних екстрактів при корозії металів у водних розчинах необхідно з'ясувати вплив цих екстрактів на корозійну та електрохімічну поведінку металів у водних середовищах, встановити природу адсорбційної взаємодії складових компонентів екстрактів із металом, що кородує.

5.1.1 Корозійна та електрохімічна поведінка сталі при використанні екстрактів рослинної сировини у водних розчинах

Аналіз результатів масометричного аналізу свідчить, що екстракти рослинної сировини забезпечують високий рівень інгібіторного захисту сталі у водно-сольових розчинах, які відрізняються ступенем агресивності (рис. 5.1). При оцінці ефективності інгібування в залежності від концентрації у водогінній воді, модельних водно-сольових розчинах та 3 % NaCl встановлено, що для досягнення ступеня захисту на рівні 95–98 % достатньо використання 0,5–5 мл/л (рис. 5.1). Встановлено, що при збільшенні концентрації в діапазоні від 5–10 мл/л суттєвого підвищення інгібувальної дії не спостерігається.

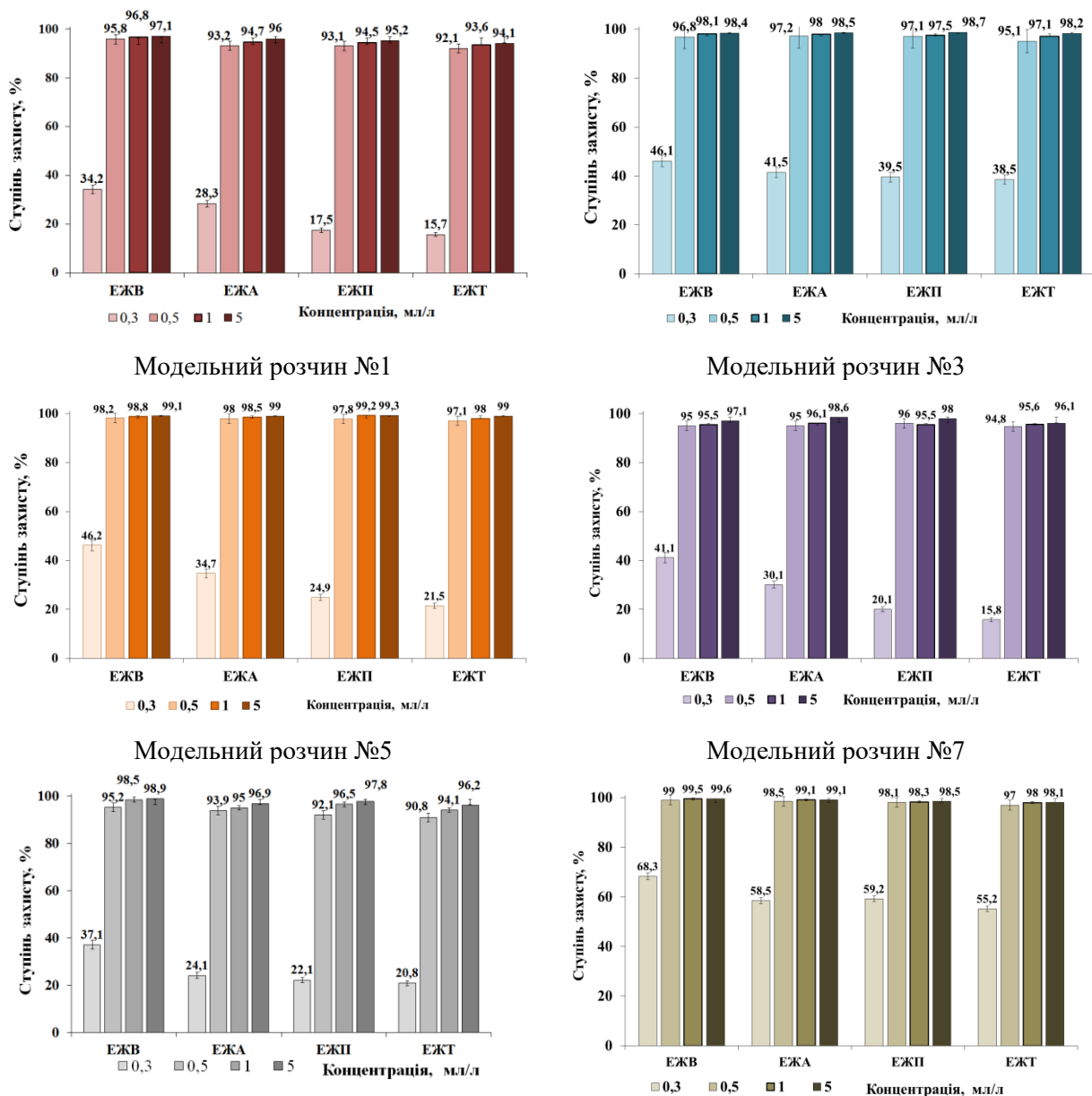


Рисунок 5.1 – Ефективність інгібування (Ступінь захисту, %) сталі 3 у водних розчинах в залежності від концентрації екстрактів. Тривалість корозійних випробувань 288 годин (12 діб).



Рисунок 5.2 – Фото зразків після корозійних випробувань у водопровідній воді та модельних водно-сольових розчинах (288 годин, 1 мл/л, T=25 °C).

Після визначення порядку ефективної концентрації, наведені результати із меншими варіаціями концентрації, в діапазоні 0,3–5 мл/л (0,3–5 г/л). Встановлено, що найнижча концентрація при якій забезпечується ефективний рівень інгібування — 0,5 мл/л, діапазон робочих концентрацій 1–5 мл/л, що може варіюватись від технологічних умов.

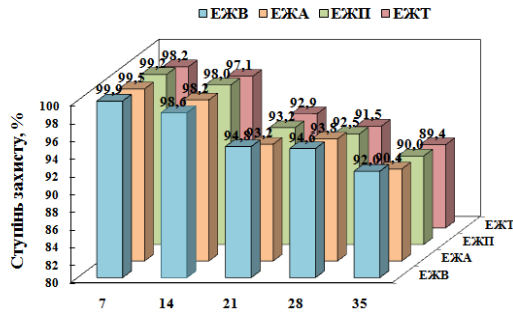
При оцінці ступеня ефективності інгібування корозії сталі у агресивному хлоридному водному середовищі, свідчить, що екстракти у 3% NaCl також забезпечують високий рівень інгібувальної дії вже при 0,5 мл/л, ступінь захисту від корозії становить 93 % (рис. 5.1). При обробці результатів корозійних досліджень у водопровідній воді тривалістю 288 годин ефективність інгібувальної дії має більш високі значення порівняно із модельними водно-сольовими розчинами, а саме, ступінь захисту, при ефективних концентраціях варіюється у діапазоні 98–99 % в залежності від типу рослинного екстракту (рис. 5.1). Оскільки при збільшенні концентрації від 5 до 10 мл/л ефективність протикорозійного захисту суттєво не збільшувалась у всіх досліджуваних водних системах, що дає нам основу для подальших корозійних досліджень використовувати концентрацію в діапазоні 0,5–5 мл/л. Фото зразків після корозійних випробувань модельних водно-сольових розчинах (288 годин, 1 мл/л, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) представлені на рис. 5.2.

Встановлено поступове зниження швидкості корозії сталі зі збільшенням часу випробувань у водогінній воді, модельних водно-сольових розчинах та 3% NaCl (рис. 5.3) при введенні інгібіторів. У модельних водно-сольових розчинах № 1, 3, 5, 7 доволі високі значення протикорозійної дії на рівні 99–98 % тримаються до 14 діб, при збільшенні тривалості корозійних випробувань ступінь захисту, дещо зменшується і варіюється у діапазоні 94–97 % в залежності від типу рослинного екстракту. Однак отримані результати вказують на стабільність інгібуючої дії навіть при збільшенні тривалості корозійних випробувань до 42 діб. При оцінці ступеня ефективності інгібування корозії сталі у 3% NaCl ефективність інгібувальної дії, а саме, ступінь захисту дещо нижча, варіюється у діапазоні 96–98 % і аналогічно до

інших досліджуваних систем змінюється в залежності від типу рослинного екстракту.

Електрохімічним методом визначення швидкості корозії металу за поляризаційним опором (LPR) проведена оцінка інгібувальної дії рослинних екстрактів у різних корозійних модельних водно-сольових розчинах. Корозійна поведінка сталі при використанні екстрактів рослинної сировини у розчинах водних систем оцінена електрохімічним методом виміру корозійної агресивності середовища (методом поляризаційного опору) через кожних 24 години продовж 600 годин корозійних випробувань (рис. 5.4, 5.5). Застосування методу поляризаційного опору дозволило одержати миттєві значення швидкості корозії та провести аналіз кінетики інгібувальної дії рослинних екстрактів протягом всього періоду корозійних випробувань (700 годин).

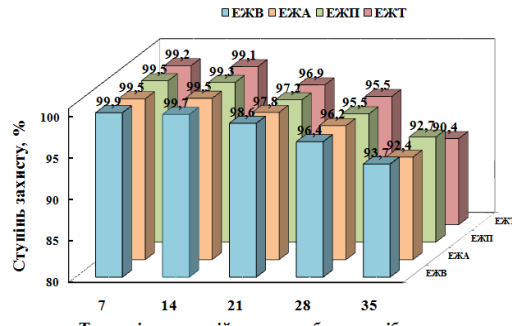
Ефективність інгібування залишається постійною протягом всього періоду корозійних досліджень. Миттєві значення швидкості корозії сталі в модельних водних розчинах поступово зменшуються зі збільшенням тривалості корозійних досліджень. Варіюється ефективність інгібування в залежності від агресивності розчину. Найбільш корозійно агресивним із досліджуваних корозійних водно-сольових розчинах є модельні розчини №1, 3, 5 (рис. 5.4). Швидкість корозії через 504–600 години випробувань у розчинах № 1 та 3 становила $164,9\text{--}120,3 \times 10^{-3}$ мм/рік. Швидкість корозії через 600 години випробувань у розчині розчин № 5 становила $160,9 \times 10^{-3}$ мм/рік. Значення миттєвої швидкості корозії I_p для 3 % NaCl після 600 годин корозійних випробувань знаходиться на рівні $199,7 \times 10^{-3}$ мм/рік. При оцінці інгібувальної дії екстрактів рослинної сировини у водно-сольовому розчині № 3 встановлено, що вони забезпечують зменшення миттєвих значень швидкості корозії та ефективний захист від корозії. Після 600 годин корозійних випробувань миттєві значення швидкості корозії для екстрактів знаходяться у діапазоні $16,0\text{--}19,0 \times 10^{-3}$ мм/рік ($Z = 84\text{--}80\%$).



Тривалість корозійних випробувань, діб

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

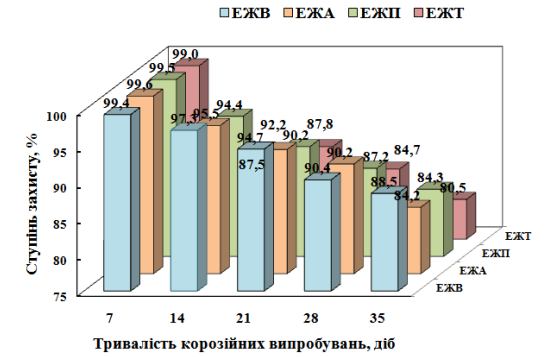
Модельний водно-сольовий розчин № 1



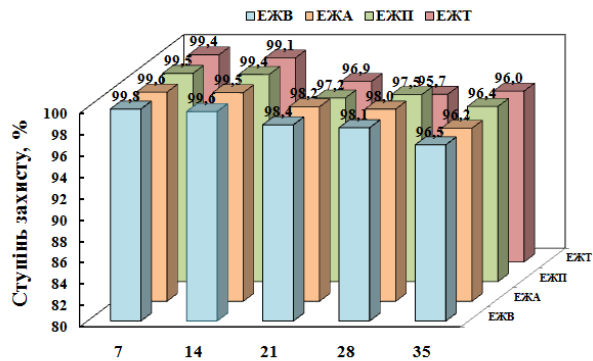
Тривалість корозійних випробувань, діб

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

Модельний водно-сольовий розчин № 3



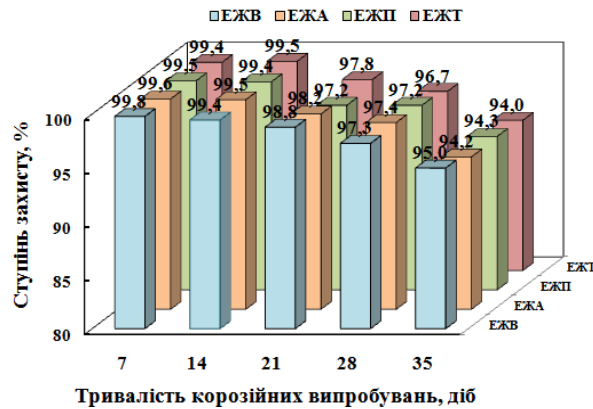
3% NaCl



Тривалість корозійних випробувань, діб

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

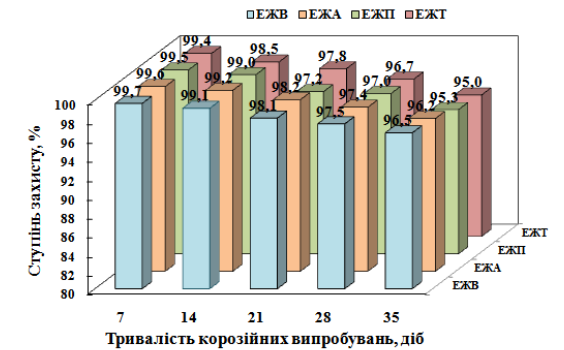
Модельний водно-сольовий розчин № 5



Тривалість корозійних випробувань, діб

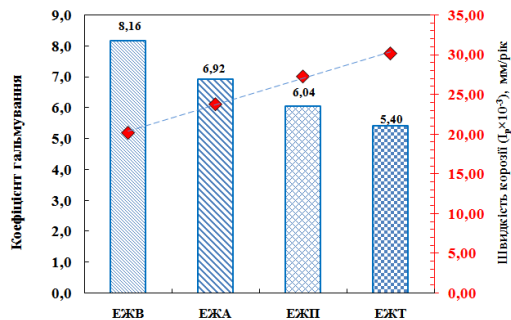
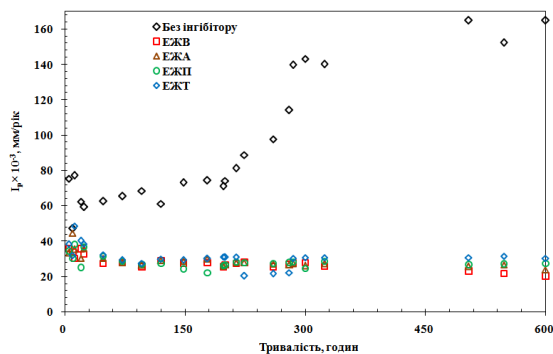
Масова концентрація, мг/дм ³ , компоненту					
NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂
30,0	-	70,0	-		

Модельний водно-сольовий розчин № 7



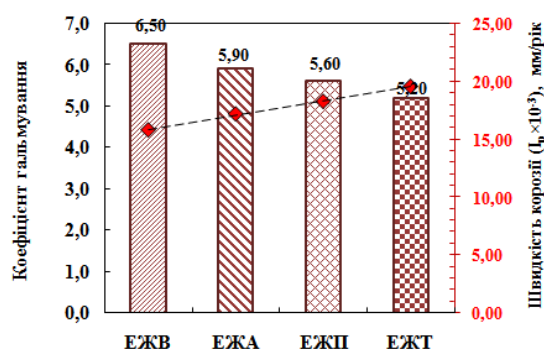
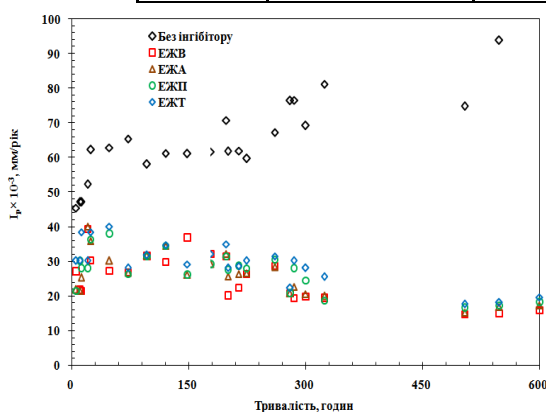
Водогінна вода

Рисунок 5.3– Зміна ефективності інгібування сталі 3 (Ступінь захисту, %) від тривалості корозійних випробувань (діб) при використанні екстрактів у модельних водно-сольових розчинах C=5 мл/л, T = 25°C.



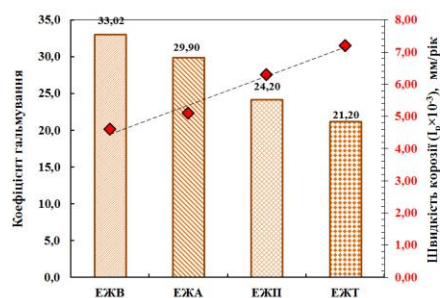
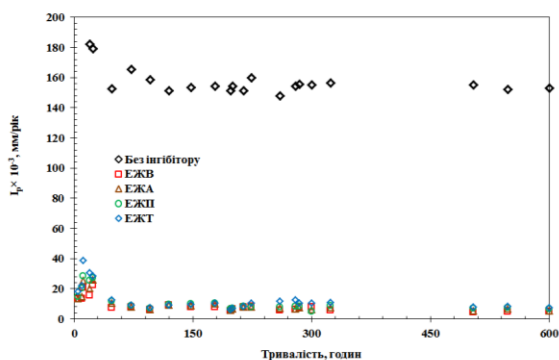
Модельний розчин № 1

Масова концентрація, мг/дм ³ , компонента				
NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂
243,0	25,0	192,0	8,0	5,0



Модельний розчин №3

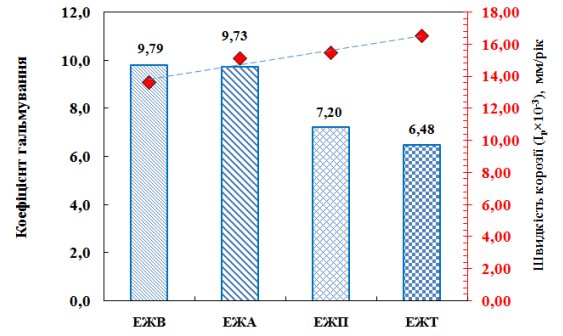
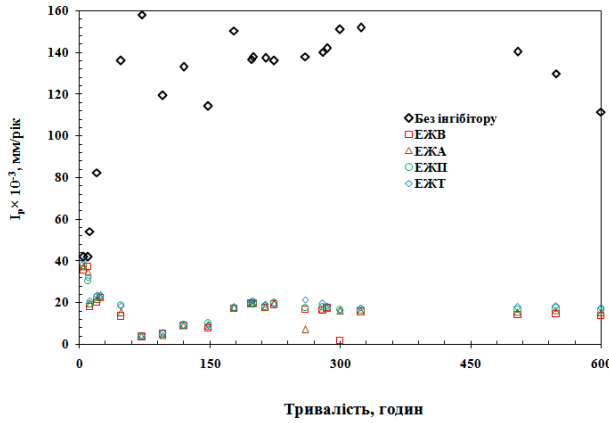
Масова концентрація, мг/дм ³ , компонента					
NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂
-	-	213,0	138,0	333,0	-



Модельний розчин №5

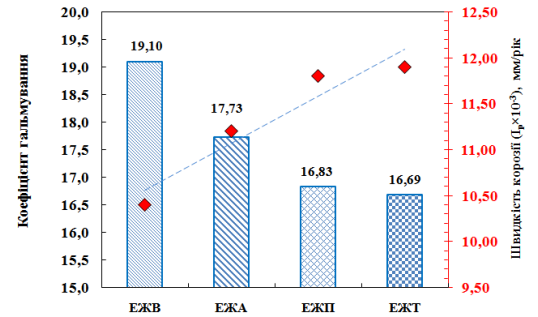
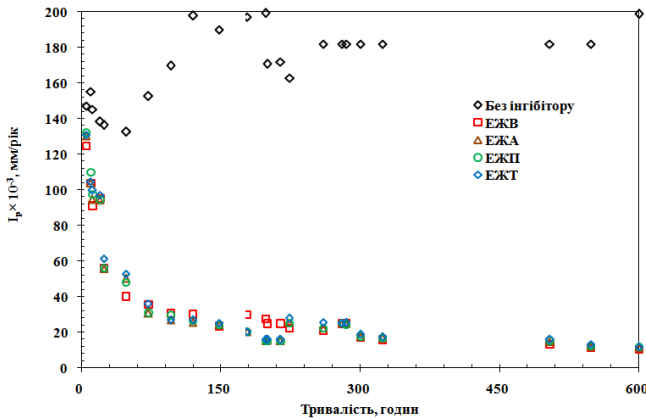
Масова концентрація, мг/дм ³ , компонента					
NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂
82,0	-	74,0	80,0	-	82,0

Рисунок 5.4 – Залежність миттєвого значення швидкості корозії від експозиції сталі 20 (τ, h) у модельному водно-сольовому розчині № 1, 3, 5 без інгібітору та з додаванням 5 мл/л екстракту.

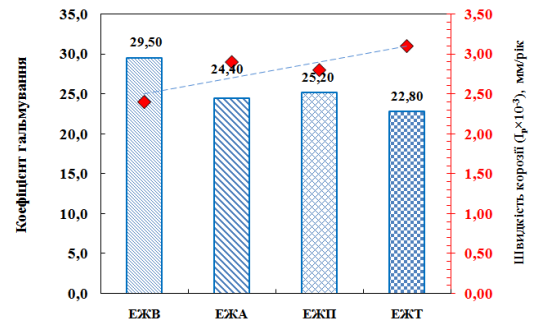
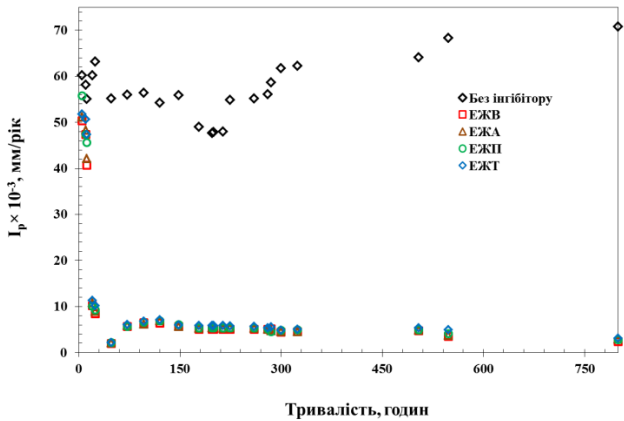


Модельний розчин № 7

Масова концентрація, мг/дм ³ , компоненту					
NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂
30,0	-	70,0	-		



3% NaCl



Водопровідна вода

Рисунок 5.5 – Залежність миттєвого значення швидкості корозії від експозиції сталі 20 (τ, h) у модельному водно-сольовому розчині № 7, 3 % NaCl та водогінній воді без інгібітору та з додаванням 5 мл/л екстракту.

Розраховані значення коефіцієнтів гальмування (γ) становлять 6,52, 5,9, 5,6 та 5,2 відповідно для ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП, ЕЖТ (рис. 5.5). Ефективність інгібування для досліджуваних рослинних екстрактів має ідентичну закономірність у розчині №1, а розраховані значення коефіцієнтів гальмування зменшуються у напрямку ЕЖВ ($\gamma = 8,1$) > ЕЖА ($\gamma = 6,9$) > ЕЖП > ($\gamma = 6,0$) > ЕЖТ ($\gamma = 5,4$) (рис. 5.4). При використанні рослинних екстрактів як інгібіторів корозії сталі I_p у водно-сольовому розчині №5 значно зменшується та знаходиться в межах $4,6-7,2 \times 10^{-3}$ мм/рік. Ефективність інгібування для досліджуваних рослинних екстрактів зменшується у напрямку ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП, ЕЖТ, а значення коефіцієнтів гальмування становлять $\gamma = 32,02$, $\gamma = 28,25$, $\gamma = 24,20$ та $\gamma = 21,20$, відповідно. Ефективність інгібування для досліджуваних екстрактів у водно-сольовому розчині №7 має аналогічну закономірність, а миттєві значення швидкості корозії варіюються в межах $13,6-16,5 \times 10^{-3}$ мм/рік, а розраховані значення коефіцієнтів гальмування зменшується у напрямку ЕЖВ ($\gamma = 9,7$) < ЕЖА ($\gamma = 9,7$) < ЕЖП < ($\gamma = 7,2$) < ЕЖТ ($\gamma = 6,7$). При використанні рослинних екстрактів як інгібіторів корозії сталі I_p розчину 3% NaCl також значно зменшується та знаходиться в межах $16-19 \times 10^{-3}$ мм/рік. Ефективність інгібування для досліджуваних рослинних екстрактів зменшується у напрямку ЕЖВ ($\gamma = 19,1$) < ЕЖА ($\gamma = 17,7$) < ЕЖП < ($\gamma = 16,8$) < ЕЖТ ($\gamma = 16,6$) (рис. 5.5). Ступінь захисту складає 94 %. При оцінці захисних властивостей рослинних екстрактів у водопровідній воді миттєві значення швидкості корозії сталі I_p після тривалих досліджень протягом 600 годин також значно зменшується та знаходиться в межах $2,4-3,1 \times 10^{-3}$ мм/рік. Для фонового розчину значення миттєвої швидкості корозії становить 71×10^{-3} мм/рік (рис. 5.5). Ступінь захисту екстрактів $Z = 96$ %. Досліджено вплив температури на протикорозійну ефективність екстрактів рослинної сировини у водному розчині. Оцінку протикорозійних властивостей рослинних екстрактів як інгібіторів здійснювали гравіметричним методом за температур 30, 40 та 50 °C в 0,5 М NaCl за різної концентрації

(рис. 5.6). Підвищення температури пришвидшує корозійний процес, як в неінгібованому, так і в інгібованому середовищах. При обраній для досліджень концентрації інгібіторів ступінь захисту в досліджуваному розчині залишається достатньо високою при збільшенні температури розчину до 30–50 °С (рис. 5.6). Встановлено, що сформовані захисні шари забезпечують ефект захисної післядії, що вказує на специфічний тип адсорбції, тобто хімічний тип взаємодії сформованої плівки із поверхнею металу (рис. 5.7–5.8). Миттєві значення швидкість корозії закономірно є вищими ніж в інгібованих розчинах і знаходяться на рівні 58×10^{-3} мм/рік, а розраховані значення коефіцієнтів гальмування для досліджуваних систем становлять $\gamma = 3,3\text{--}3,4$.

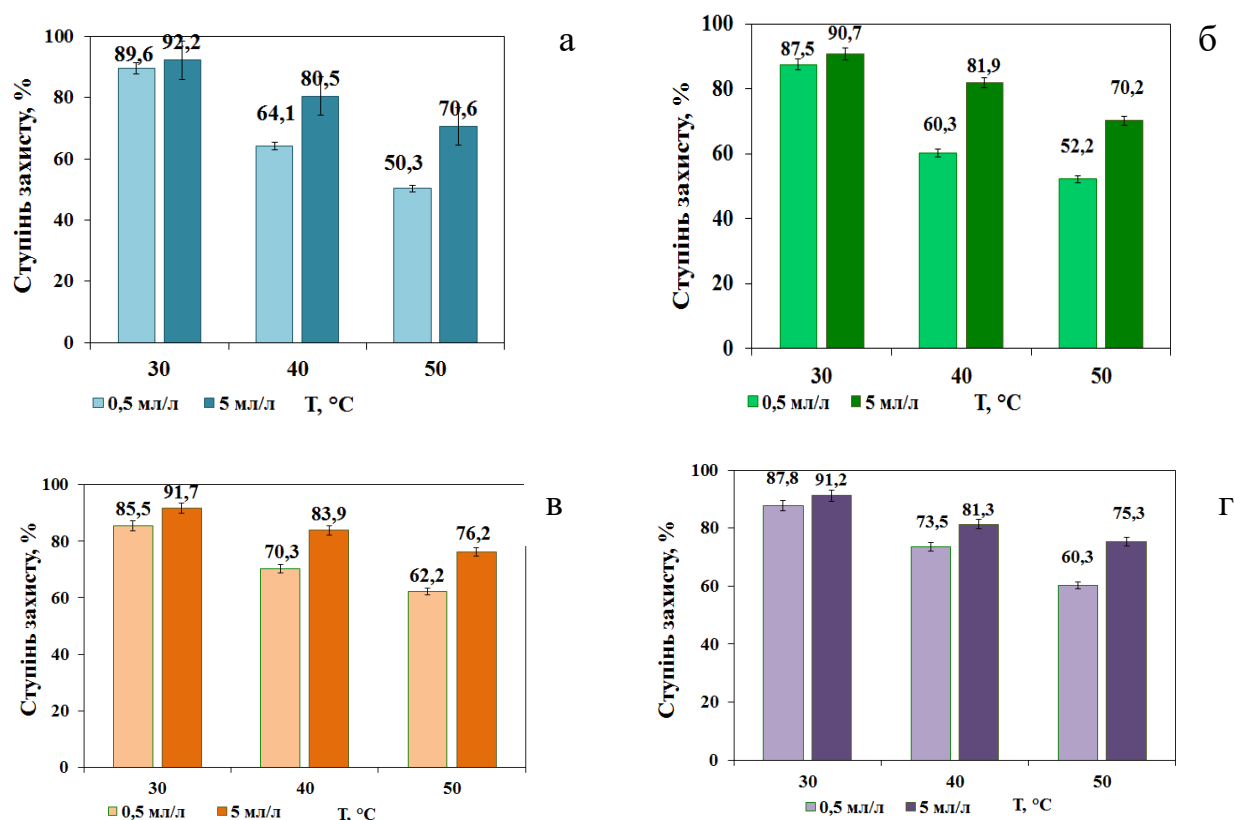
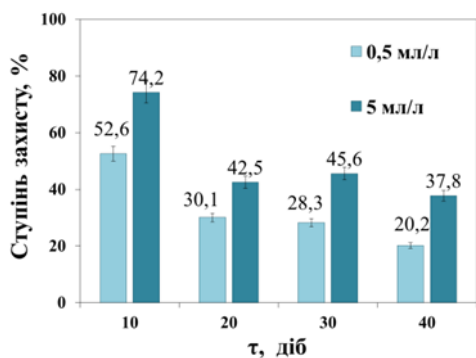
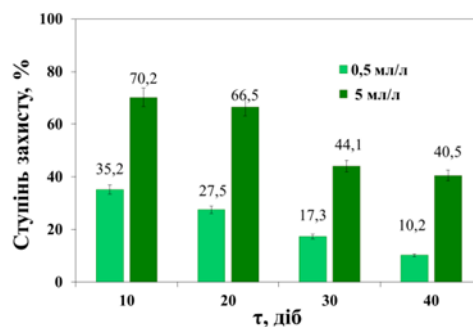


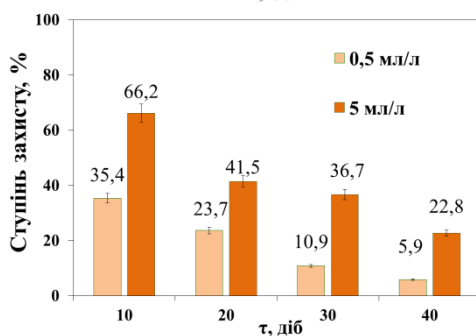
Рисунок 5.6 – Залежність ефективності інгібування від температури (Т, °С) сталі 3 в 0,5 М NaCl: а–ЕЖВ, б–ЕЖА, в–ЕЖП, г–ЕЖТ.



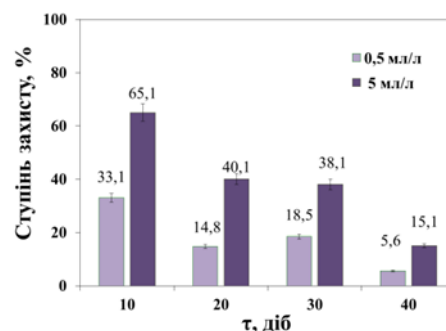
а



б



в



г

Рисунок 5.7 – Ступінь захисту (%) сталі 3 при визначенні захисного ефекту «післядії» в 0,5 М NaCl: а–ЕЖВ, б– ЕЖА, в–ЕЖП, г–ЕЖТ.

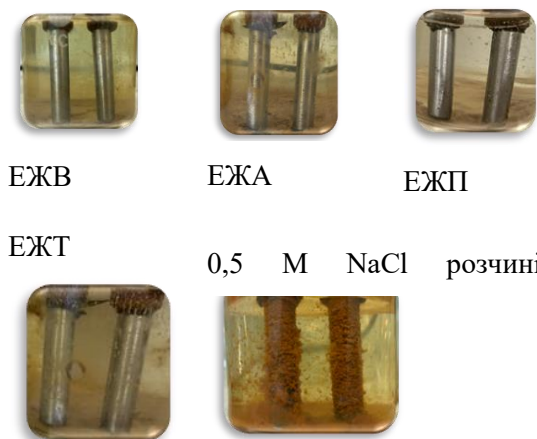
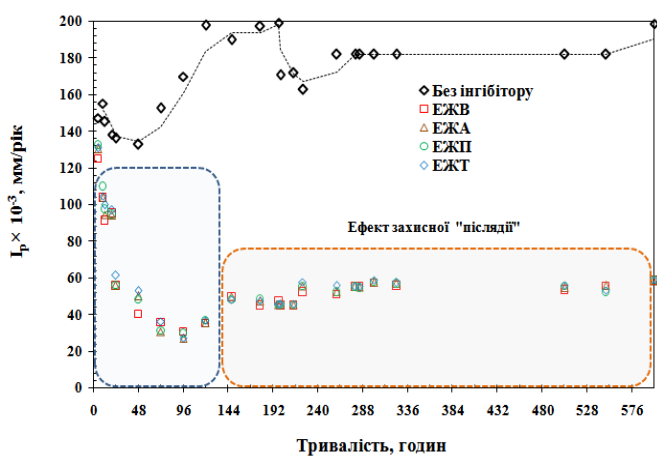


Рисунок 5.8 – Миттєві значення швидкості корозії сталі 3 (мм/рік) при визначенні захисного ефекту «післядії», сталі 20 в 0,5 М NaCl розчині та зовнішній вигляд зразків після досліджень 576 годин.

Вивчено інгібуючу дію рослинних екстрактів у динамічних умовах циркуляції розчину (водогінна вода) масометричним методом (рис. 5.9) та методом визначення корозійної тривкості середовища методом поляризаційного опору (рис. 5.10) за кімнатної температури ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Швидкість корозії для зразка без інгібітору корозії склала $0,15544 \text{ г/м}^2 \times \text{год}$

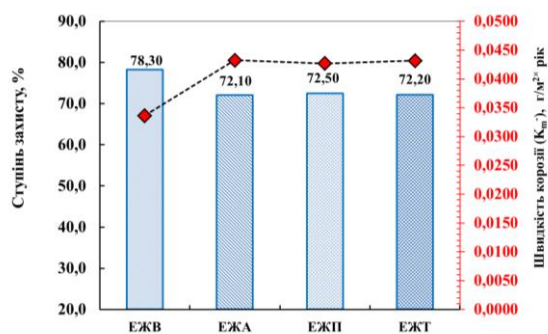


Рисунок 5.9 – Ступінь захисту, (%) ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП, ЕЖТ) сталі 3 у динамічних умовах циркуляції водогінної води ($T=25$ °С, 5 мл/л).

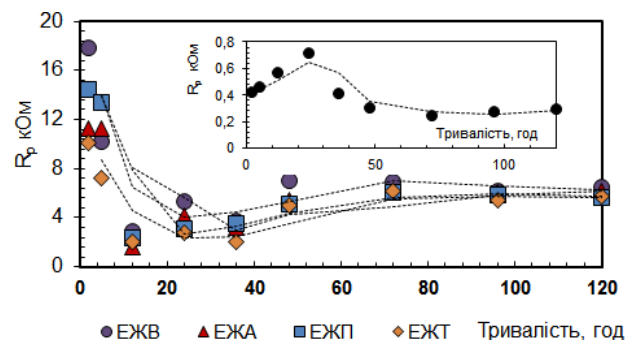


Рисунок 5.10 – Миттєве значення поляризаційного опору сталі 20 (кОм) у динамічних умовах циркуляції водогінної води ($T=25$ °С, 5 мл/л).

При застосуванні екстрактів рослинної сировини швидкість корозії зменшується і для всіх екстрактів знаходиться у діапазоні $0,04270-0,03365$ $g/m^2 \times год$. Коефіцієнт гальмування складає $3,59-4,61$, ступінь захисту $72-78$ %. Миттєві значення поляризаційного опору у воді поступово зменшуються зі збільшенням тривалості корозійних досліджень і після 120 годин становлять $0,25-0,3$ кОм (рис. 5.10).

Миттєві значення поляризаційного опору із вмістом екстрактів у воді, що циркулює, перші 40 годин експозиції зменшуються, а зі збільшенням тривалості корозійних досліджень, спостерігаються встановлення більш високих та стабільних значень поляризаційного опору ($6-8$ кОм), що свідчить про ефективність інгібування рослинних екстрактів і в динамічних умовах. При підвищенні концентрації інгібітору до 10 мл/л ступінь захисту підвищується до $85-87$ %. При підвищених температурах (40 °С) у динамічних умовах циркуляції розчину досліджувані інгібітори також проявляють достатньо високі інгібуючі властивості (рис. 5.11). Миттєві значення поляризаційного опору для фонового розчину є нижчими ніж при

досліді при кімнатній температурі і знаходяться у діапазоні 0,22 кОм, для систем, де використовувались інгібітори — 4–3 кОм.

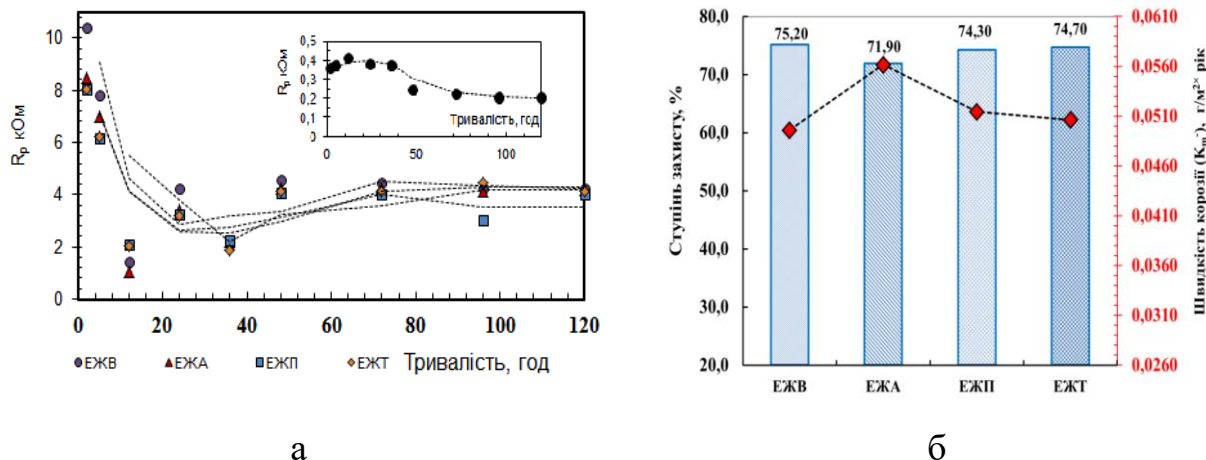
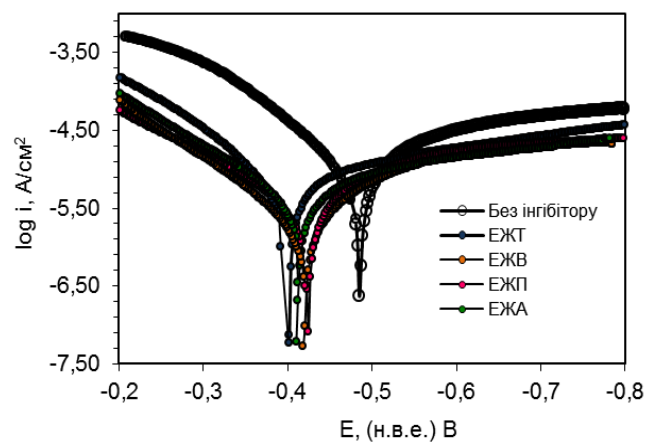


Рисунок 5.11 – Миттєве значення поляризаційного опору сталі 20 (а) та результати масометричних випробувань сталі 3 (б) в динамічних умовах циркуляції водогінної води при температурі 40°C (тривалість досліджень 120 годин).

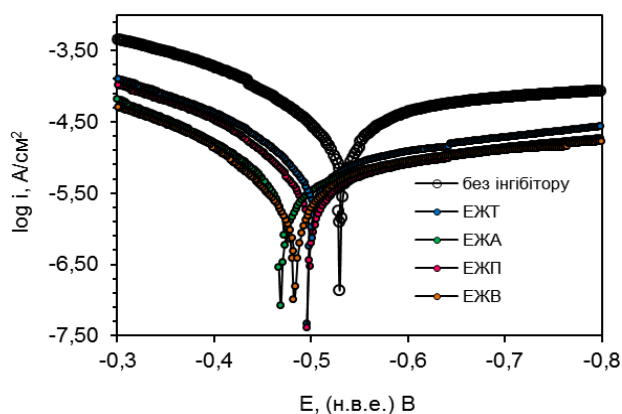
Отримані значення швидкості корозії за масометричними вимірюваннями та розраховані значення коефіцієнтів гальмування після 5 діб корозійних випробувань для досліджуваних систем становлять 0,049–0,056 г/м²×год, $\gamma = 3,5$ –4,4. Отримані результати свідчать, що екстракти забезпечують ефективний протикорозійний захист і у динамічних умовах циркуляції водогінної води при підвищенні температурі, що підтверджує їх технологічну перспективність.

При дослідженні нових інгібіторів важливими є вивчення електрохімічної поведінки сталі в модельних водно-сольових розчинах. Проведено дослідження електрохімічної поведінки сталі при використанні екстрактів рослинної сировини в нейтральних водно-сольових середовищах після 96 годин корозійних випробувань (рис. 5.12, табл. 5.1). У всіх досліджуваних водних розчинах корозійний процес протікає з кисневою деполяризацією. При дослідженні впливу екстрактів на електрохімічну поведінку сталі, а саме на парціальні реакції корозійного процесу

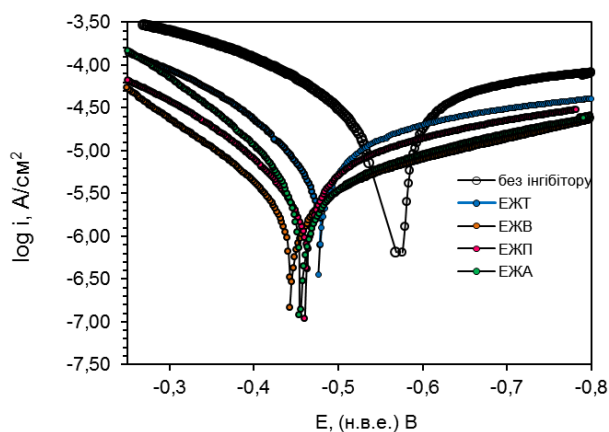
спостерігається залежність інгібіторної дії та впливу на кінетику електродних процесів на сталі в залежності від екстракту (рис. 5.12–5.13, табл. 5.1).



Водно-сольовий розчин № 1



Водно-сольовий розчин № 3

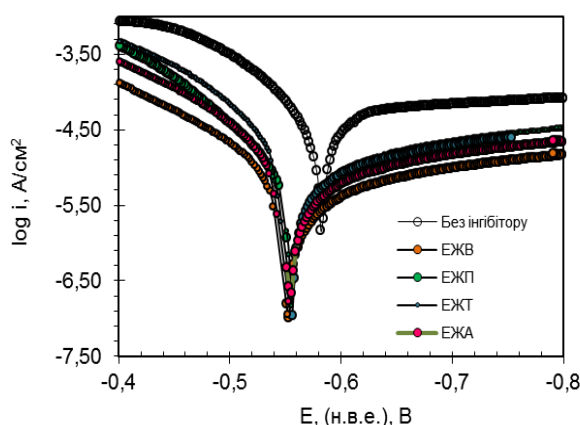


Водно-сольовий розчин № 5

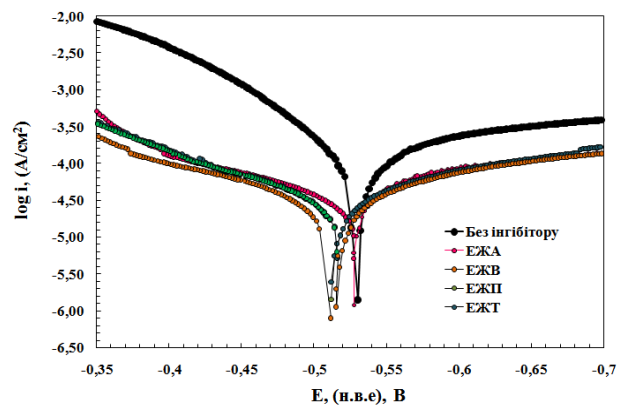
Рисунок 5.12 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 20 у водно-сольовому розчині № 1, 3, 5 без інгібітора корозії та при використанні екстрактів рослинної сировини (після витримки у розчині протягом 96 год.).

Таблиця 5.1 – Параметри поляризаційних кривих на сталі 20 в нейтральному водно-сольовому розчині при використанні екстрактів рослинної сировини як інгібіторів корозії

Інгібітор	Коефіцієнт гальмування, γ_a та γ_k		Поляризація, В		$E_{кор.}$	$I_{кор.}, A/cm^2 \times 10^{-5}$
	Анодного процесу при $E = -0,400$ В	Катодного процесу при $E = -0,755$ В	ΔE	$-\Delta E$		
Водно-сольовий розчин № 1						
Без інгібітору	-	-	-	-	-0,430	2,00
ЕЖВ	1,96	2,5	0,10	-0,13	-0,339	0,97
ЕЖА	1,92	2,4	0,05	-0,12	-0,368	0,71
ЕЖП	1,83	2,4	0,05	-0,12	-0,339	0,78
ЕЖТ	1,16	1,8	0,05	-0,11	-0,355	0,93
Водно-сольовий розчин № 3						
	γ_a	γ_k	Поляризація при $i = 9,3 \times 10^{-6} A/cm^2$		$E_{кор.}$	$I_{кор.}, A/cm^2 \times 10^{-5}$
Без інгібітору	-	-	-	-	-0,503	2,68
ЕЖВ	5,03	6,04	0,11	0,14	-0,440	0,38
ЕЖА	4,58	5,38	0,10	0,14	-0,449	0,46
ЕЖП	5,95	4,85	0,10	0,13	-0,482	0,51
ЕЖТ	5,11	3,37	0,08	0,13	-0,478	0,84
Водно-сольовий розчин № 5						
	γ_a	γ_k	Поляризація при $i = 9,3 \times 10^{-6} A/cm^2$		$E_{кор.}$	$I_{кор.}, A/cm^2 \times 10^{-5}$
Без інгібітору	-	-	-	-	-0,510	2,45
ЕЖВ	4,82	4,34	0,11	0,15	-0,421	0,29
ЕЖА	4,27	4,30	0,10	0,11	-0,437	0,33
ЕЖП	4,70	4,75	0,09	0,11	-0,415	0,53
ЕЖТ	4,27	2,94	0,07	0,10	-0,439	0,94
Водно-сольовий розчин № 7						
	γ_a	γ_k	Поляризація при $i = 9,7 \times 10^{-6} A/cm^2$		$E_{кор.}$	$I_{кор.}, A/cm^2 \times 10^{-5}$
Без інгібітору	-	-	-	-	-0,557	5,71
ЕЖВ	4,1	6,5	0,09	0,14	-0,535	0,46
ЕЖА	3,5	4,1	0,07	0,13	-0,535	0,73
ЕЖП	2,5	2,7	0,07	0,11	-0,535	0,80
ЕЖТ	2,3	2,7	0,07	0,11	-0,535	0,82
3 % NaCl						
	γ_a	γ_k	Поляризація при $i = 9,7 \times 10^{-6} A/cm^2$		$E_{кор.}$	$I_{кор.}, A/cm^2 \times 10^{-5}$
Без інгібітору	-	-	-	-	-0,511	20,1
ЕЖВ	1,1	2,3	0,08	0,11	-0,483	2,82
ЕЖА	1,5	2,2	0,06	0,10	-0,535	3,16
ЕЖП	1,5	2,2	0,06	0,10	-0,535	3,18
ЕЖТ	1,3	2,1	0,06	0,10	-0,535	3,20



Водно-сольовий розчин № 7



Розчин 3% NaCl

Рисунок 5.13 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 20 у в водно-сольовому розчині № 7 та 3% NaCl без інгібітору корозії та при використанні екстрактів рослинної сировини (тривалість витримки у розчині 96 годин).

Під впливом екстрактів стаціонарні потенціали сталі у водних розчинах зміщуються у бік позитивних значень, причому підвищення концентрації екстракту з 1 до 5 мл/л майже не змінює їх кінцевих значень. Інгибування корозії сталі в нейтральних водно-сольових середовищах, а саме модельних розчинах №1, 3, 5 рослинними екстрактами вказує на гальмування як анодної, так і катодної реакції корозійного процесу, що призводить до зменшення густини граничного дифузійного струму. Слід зазначити, що при дослідженні впливу рослинних екстрактів на електрохімічну поведінку сталі в залежності від типу водно-сольового середовища трохи варіюється ефективність інгибування, але абсолютно у всіх розчинах рослинні екстракти забезпечують гальмування, обох електродних реакцій корозійного процесу та корозійного процесу в цілому. При вивченні електрохімічної поведінки сталі в модельному розчині №1 порівняльний аналіз впливу екстрактів на електрохімічну поведінку сталі, показав, що досліджувані інгібітори є інгібіторами корозії змішаного, анодно-катодного типу, що гальмують анодну реакцію іонізації сталі та кінетику катодного відновлення кисню

(рис. 5.12, табл. 5.1). Використання рослинних екстрактів підвищує поляризацію катодних та анодних реакцій корозійних процесів і зміщують потенціал корозії сталі до більш позитивних значень. Катодні поляризаційні криві мають типову закономірність спостерігаються ділянки вираженого граничного струму та близькі значення густини дифузійного струму, про що свідчить майже накладання кривих вольтамперограм та близькі значення коефіцієнтів гальмування γ_k катодного процесу. Розраховані значення коефіцієнтів гальмування катодного процесу (при $E = -0,75$ В) для досліджуваних екстрактів становлять близько 2–2,5. Ефективність гальмування анодних поляризаційних кривих (γ_a) різниться по мірі збільшення поляризації електрода. При потенціалі $E = -0,350$ В коефіцієнти гальмування анодного процесу (γ_a) варіюється від 1,9 до 1,1. (табл. 5.1). Контролюючою стадією корозійного процесу є реакція дифузії кисню до поверхні, отже всі досліджувані екстракти майже с однаковою ефективністю гальмують корозійний процес. Розраховані значення анодної поляризації для досліджуваних систем також є близькими. Досліджувані рослинні екстракти практично не змінюють нахили анодних поляризаційних кривих, тобто механізм анодної реакції корозії не змінюється.

При вивченні електрохімічної поведінки сталі в модельному розчині №3 при використанні всіх досліджуваних інгібіторів розрахований потенціал корозії ушляхетнюється, а струми корозії при цьому зменшуються ($0,38-0,84 \text{ A/cm}^2 \times 10^{-5}$) (рис. 5.12, табл. 5.1). Для всіх досліджуваних екстрактів спостерігається суттєве гальмування катодної реакції корозійного процесу та зниження граничного дифузійного струму. Сформовані плівки на поверхні сталі знижують значення густини струму на катодних поляризаційних кривих в кінетичній області та в області граничних дифузійних струмів. Значення граничного дифузійного струму (при $E = -0,75$ В) для ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП, ЕЖТ зменшується, а коефіцієнти гальмування становлять $\gamma_k = 6,04, \gamma_k = 5,38, \gamma_k = 4,85$ та $\gamma_k = 3,37$, відповідно. Вибір потенціалу обумовлено наявністю на катодних поляризаційних кривих

характерної ділянки, а саме області граничних струмів ($E = -0,755$ В). Значення густини граничного дифузійного струму без використання інгібіторів дорівнює $7,92 \times 10^{-5}$ А/см². Гальмування анодного процесу є суттєвим і коефіцієнти гальмування (при $E = -0,400$ В) становлять $\gamma_a = 5,03$, $\gamma_a = 4,58$, $\gamma_a = 5,95$, $\gamma_a = 5,11$ для екстрактів ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП, ЕЖТ, відповідно. Для досліджуваних екстрактів спостерігається збільшення поляризації електрода відносно зразка, що досліджувався без інгібітора, а, відповідно, і вказує на їх інгібуючу ефективності (рис. 5.12, табл. 5.1). Спостерігається збільшення поляризації електрода, а, відповідно, і збільшення інгібувальної ефективності сформованої захисної плівки. За результатами досліджень електрохімічної поведінки сталі при використанні екстрактів рослинної сировини в нейтральному водно-сольовому середовищі ефективність гальмування часткових парціальних реакцій корозійного процесу зменшується у напрямку ЕЖВ < ЕЖА < ЕЖП < ЕЖТ, що корелює з результатами масометричних досліджень. Електрохімічні дослідження підтвердили деякі відмінності в ефективності інгібування екстрактів в нейтральних водно-сольових середовищах (рис. 5.12, табл. 5.1).

Проведено дослідження електрохімічної поведінки сталі при використанні екстрактів рослинної сировини в нейтральному водно-сольовому середовищі № 5 (рис. 5.12, табл. 5.1). Після 96 годин витримки електрода у розчині № 5, що містив інгібітор відбувається суттєвий вплив на кінетику протікання анодної та катодної парціальних реакцій корозійного процесу. Сформовані плівки на поверхні сталі знижують значення густини струму на катодних поляризаційних кривих в області кінетичних та граничних дифузійних струмів. Значення густини граничного дифузійного струму (при $E = -0,755$ В) без використання інгібіторів дорівнює $7,51 \times 10^{-5}$ А/см². При використанні інгібіторів коефіцієнт гальмування значень граничного дифузійного струму зменшується в діапазоні від 1,9 до 4,34 разів, і варіюється в залежності від рослинного екстракту. Гальмування анодного процесу (при $E = -0,400$ В) відбувається у 4,82, 4,27, 4,70, 4,27 раз

для екстрактів ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП та ЕЖТ, відповідно (табл. 5.1). Розраховані значення поляризація анодного та катодного процесу для досліджуваних екстрактів знаходиться у діапазоні відповідно (табл. 5.1). Тобто можна зробити висновок, що досліджувані екстракти у водному середовищі №5 переважно є інгібіторами катодно-анодного типу. Формування плівки призводить до блокування доступу кисню до поверхні металу та ефективного гальмування корозійного процесу. Екстракт жому винограду більшою мірою, порівняно з іншими, гальмує парціальні реакції корозійного процесу, що призводить до зменшення густини струму корозії ($I_{кор}$) від 2,45 до $0,29 \times 10^{-5}$ А/см², та гальмування корозійного процесу у 8,44 рази. При дослідженні впливу ЕЖА на реакції корозійного процесу спостерігається типова закономірність впливу на обидві парціальні реакції і гальмування корозійного процесу в 7,42 рази. Для ЕЖП та ЕЖТ спостерігається значний вплив на кінетику протікання анодних та катодних електродних реакцій корозійного процесу та зменшення густини струму корозії ($I_{кор}$) до 0,53 та $0,94 \times 10^{-5}$ А/см². При використанні екстрактів рослинної сировини в нейтральному водно-сольовому середовищі №5 ефективність гальмування парціальних реакцій корозійного процесу зменшується у напрямку ЕЖВ > ЕЖА > ЕЖП > ЕЖТ. Ефективне гальмування корозії сталі є наслідком сильного гальмування обох електродних реакцій сталі плівкою, що формується на поверхні металу. При вивченні електрохімічної поведінки сталі в модельному розчині № 7 та 3 % NaCl встановлено, що досліджувані інгібітори у зазначених розчинах є інгібіторами корозії змішаного катодно-анодного типу, що гальмують анодну реакцію іонізації сталі та кінетику катодного відновлення кисню (рис. 5.13, табл. 5.1). Використання рослинних екстрактів підвищує поляризацію катодних та анодних реакцій корозійних процесів і зміщують потенціал корозії сталі у більш до більш позитивних значень. Видно процес корозії також контролюється катодним процесом, при цьому після експонування електрода у розчині з інгібіторами (рослинними екстрактами) нахил анодних поляризаційних кривих не змінюється у всіх

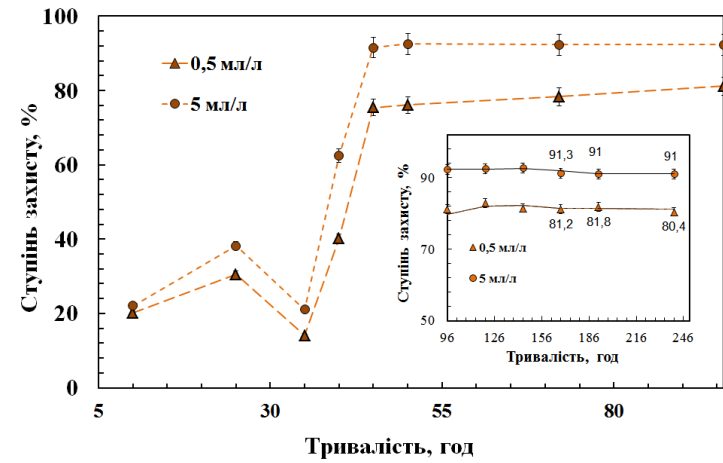
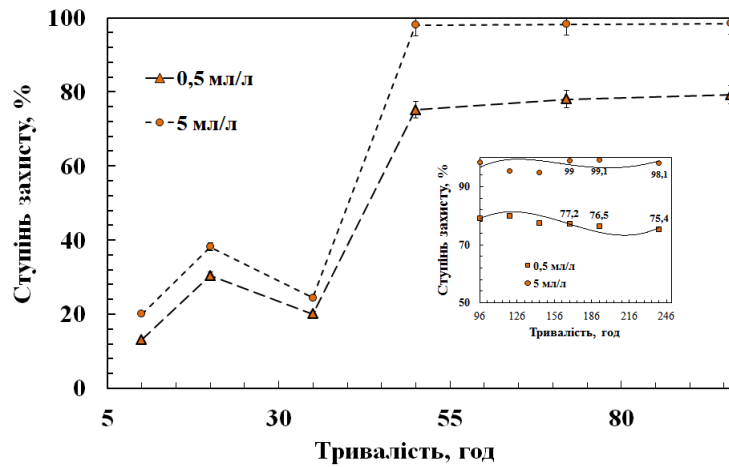
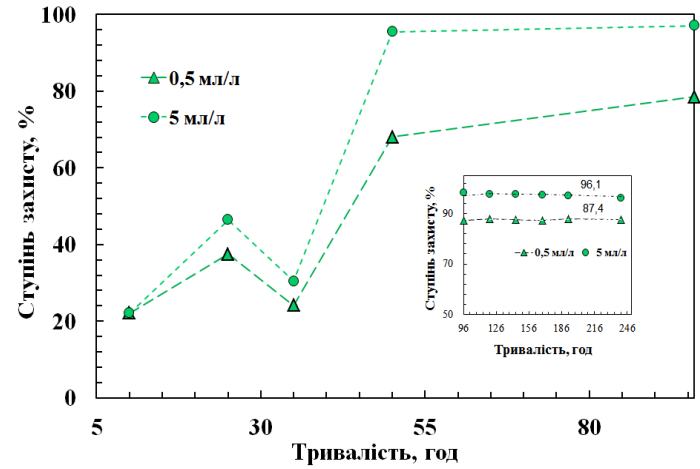
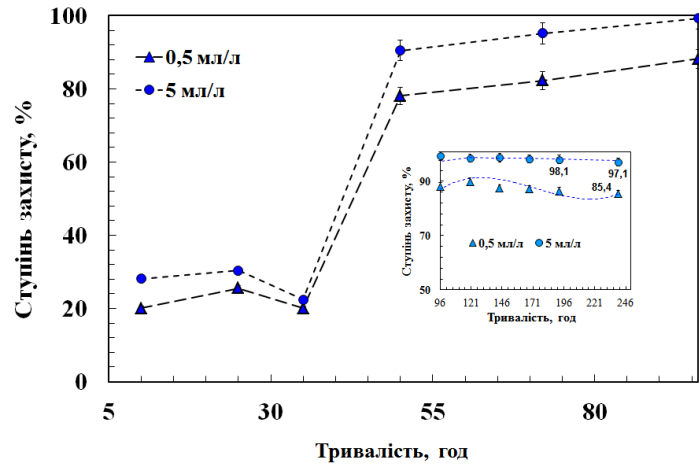
досліджуваних системах, що вказує на те, що механізм розчинення сталі також не змінюється. Водночас, наявність граничного катодного струму і гальмування швидкості катодного процесу при витримці електродів у розчинах з інгібітором, вказує на гальмування відновлення розчиненого кисню за рахунок сформованої плівки, яка блокує поверхню металу. При більш детальному порівняльному аналізі впливу екстрактів на електрохімічної поведінки сталі у розчині №7, слід зазначити, що екстракти гальмують парціальні реакції корозійного процесу, що в цілому призводить до зменшення густини струму корозії. Катодні поляризаційні криві мають типову закономірність та близькі значення поляризації (рис. 5.13, табл. 5.2). Таки чином співставлення результатів електрохімічних та масометричних дослідження підтверджують, що рослинні екстракти протягом тривалого часу забезпечують ефективний протикорозійний захист сталі у нейтральних водно-сольових розчинах, агресивному середовищі 3 % NaCl, а також в умовах підвищених температур та при динамічних умовах перемішування корозивного середовища [351–354]. Оскільки з підвищенням концентрації інгібіторів протикорозійна ефективність у нейтральному водному середовищі суттєво не збільшується, тому для подальших досліджень використані граничні значення робочого діапазону 0,5–5, мл/л. Порівняно з іншими видами рослинних екстрактів, що представлені у літературних джерелах (табл. 5.2), ЕЖВ, ЕЖП, ЕЖТ та ЕЖА мають високі значення протикорозійної ефективності.

Таблиця 5.2 – Порівняння ефективності інгібування деяких "зелених" та комерційних інгібіторів корозії сталі у 0,5 М NaCl

Тип рослинної сировини	Ступінь захисту (%)	Концентрація	Посилання
<i>Ricinus communis</i>	87,5%	100 ppm	[365]
<i>Centaurea cyanus</i>	63,95%	10 ppm	[366]
<i>Juglans regia green fruit shell</i>	94,2%	1000 ppm	[197]
<i>Urticadioica leaves</i>	26%	-	[359]
<i>Nettle extract</i>	69,9%	400 ppm	[198]
<i>Cynara scolymus L</i>	76,9%	3 ppm	[86]
<i>Rice straw extract</i>	92 %	1500 ppm	[85]
<i>Persian Liquorice</i>	98,8%	600 ppm	[191]

5.1.2 Формування захисних плівок сформованих сполуками рослинних екстрактів на поверхні сталі у водному середовищі

Для обґрунтованих висновків стосовно характеру адсорбції органічних сполук рослинних екстрактів та механізму їх дії, необхідним є проведення досліджень з вивчення кінетики формування плівки на поверхні сталі у водному середовищі. Цінну інформацію про закономірності інгібіторного захисту сталі рослинними екстрактами можна отримати досліджуючи особливості корозійно-електрохімічної поведінки металів у корозивному розчині у присутності інгібітора в залежності від тривалості корозійного процесу. Важливими є перші 5–72 години процесу формування плівки протягом яких відбувається адсорбція інгібітора на поверхні сталі. Досліджено кінетику зміни протикорозійної ефективності рослинних екстрактів у середовищі 0,5 М NaCl масометричним методом (рис. 5.14). Загальні закономірності зміни ступеню захисту сталі від тривалості корозійних випробувань прослідковуються при різних концентраціях інгібіторів. Спостерігається пролонгований характер з екстремумами інгібувальної дії в період від 24 до 96 годин. При відносно довгому терміні випробувань (240 годин) рослинні екстракти забезпечують високу інгібуючу дію. Найбільш суттєві зміни ефективності протикорозійної дії спостерігаються у початковий період експозиції зразків (20–50 годин) у водному розчині, що у кінетиці процесу відповідає періоду формування захисної плівки на поверхні металу. Аналіз науково-технічної літератури та результати досліджень авторів [351–354] вказують, що залежність захисної дії “зелених” інгібіторів в часі може мати пролонгований і екстремальний характер, що залежить від багатьох факторів. Основними факторами впливу є: компонентного складу рослинних екстрактів, процес полімеризації сполук та інших перетворень/модифікацій у водних розчинах та/або на поверхні металу, рН середовищ.



а

б

в

г

Рисунок 5.14 – Залежність ефективності інгібування ЕЖВ (а), ЕЖА (б), ЕЖП (в) та ЕЖТ (г) (Ступінь захисту, %) від часу експозиції (тривалість, годин) сталі 3 в 0,5 М NaCl при різній концентрації.

Для досліджуваних екстрактів причини коливання/зміни інгібувальної дії буде детально розкрито у розділі вивчення механізму протикорозійної дії рослинних екстрактів у нейтральному водному середовищі у наступних підрозділах, а поки що це є констатацією фату гравіметричних досліджень. Прослідковується етапність формування захисної плівки, що відбувається паралельно з процесом корозії зразків, що виражається у декому зниженні протикорозійної ефективності продовж 20–35 годин, і різкому підвищенні інгібувальної ефективності сформованих плівок після 40–45 годин. Аналогічна тенденція прослідковується для всіх досліджуваних екстрактів у нейтральному водному середовищі (рис. 5.14). Для всіх досліджуваних екстрактів після 45–50 годин протикорозійна ефективність підвищується майже у 2–2,5 рази.

Додатково електрохімічним методом оцінки корозійної агресивності середовища за миттєвими значеннями поляризаційного опору досліджено кінетику процесу формування захисної плівки екстрактів у розчині 3 % NaCl. Дослідження кінетики процесу формування захисної плівки методом оцінки корозійної тривкості середовища за зміною поляризаційного опору (рис. 5.16) свідчать, що зростання інгібуючих властивостей має аналогічний характер зміни ефективності від часу експозиції/тривалості корозійних випробувань, що отримано результатами гравіметричних досліджень. Тому однозначно можна стверджувати, що швидкість корозії, та як наслідок ступінь захисту в досліджених інгібованих розчинах визначається часом формування плівки. Аналогічна закономірність прослідковується при дослідженні всіх рослинних екстрактах. Спостерігали поступове зростання поляризаційного опору із часом (рис. 5.15) із наявністю екстремумів. Значення поляризаційного опору повільно зростає (2–10,1 кОм) до досягнення 20–25 годин занурення, а потім значення поляризаційного опору значно знижується в період 30–40 годин витримки і знову суттєво підвищується після 48–50 годин занурення (12–16 кОм) і далі вже залишалася на постійно високому значенні до 280 годин випробувань.

Значення поляризаційного опору при використанні ЕЖП та ЕЖА дещо нижчі, що узгоджується з результатами гравіметричних досліджень (рис. 5.16). За результатами визначення кінетики формування захисної плівки (рис. 5.15) шляхом вимірювання корозивної тривкості середовища при наявності інгібіторів для всіх екстрактів є спільною закономірність/особливість, що процес формування захисного шару можна класифікувати на три стадії.

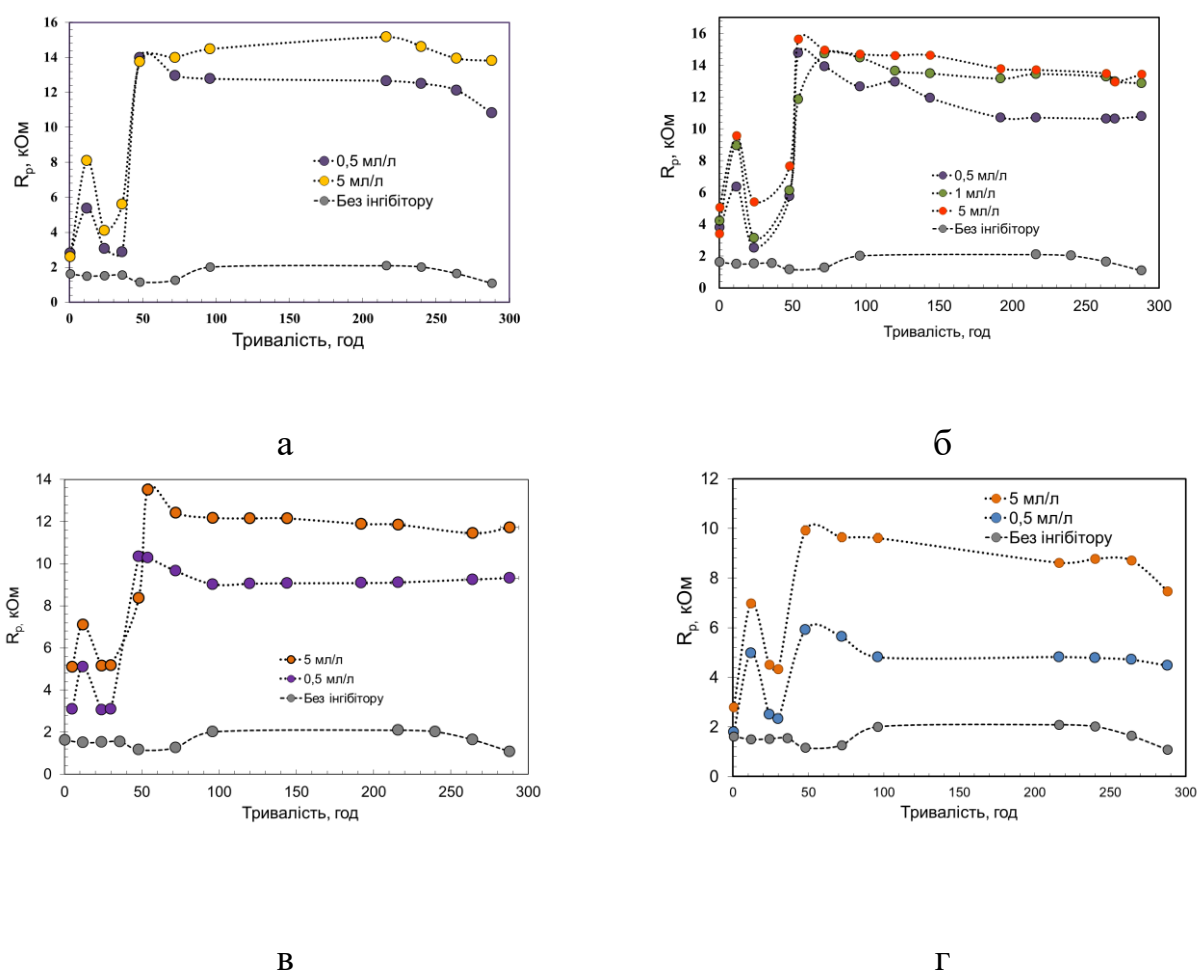
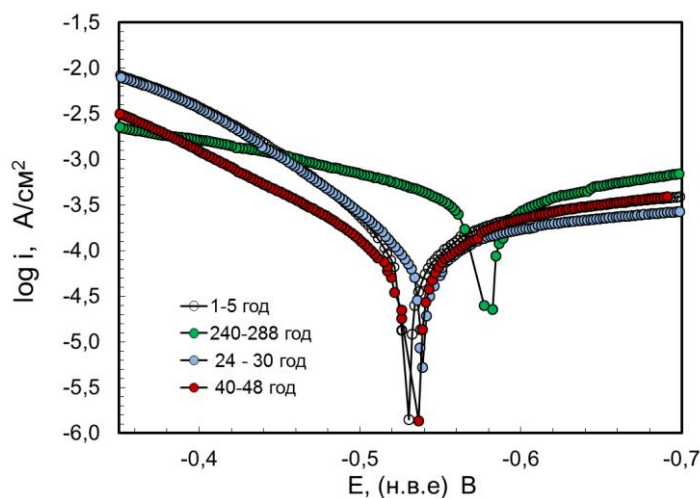


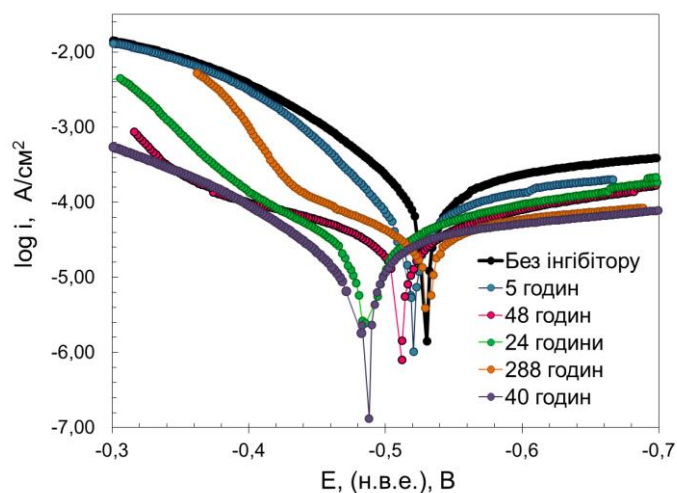
Рисунок 5.15 – Залежність миттєвого значення поляризаційного опору від експозиції сталі 20 (τ , годин) в 0,5 М NaCl (1) та з ЕЖВ (а), ЕЖА (б), ЕЖП (в) та ЕЖТ (г).

Перший етап, що відбувається протягом 1-20 годин, та вірогідно включає первинну адсорбцію більш адсорбційно активних сполук, а потім йде другий період формування плівки (25–48 годин), протягом якого

спостерігається зменшення інгібуючих властивостей екстракту (25–35 годин), вже після якого спостерігається суттєве підвищення ступеня захисту (40–48 годин) при збільшенні часу експозиції зразків у розчині, яке залишається постійно високим протягом тривалого періоду випробувань (72–96 годин і далі). Сукупність гравіметричних та поляризаційних методів дослідження та попередніх власних наукових досліджень дає змогу припустити, що для досліджуваних екстрактів ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП та ЕЖТ необхідним періодом формування плівки є час експозиції від 12 до 50 годин. Цей період відноситься до основного етапу формування захисної плівки, впродовж якого відбувається підвищення ефективності захисної дії. Проте на сьогодні механізм цього ефекту є поки що не зрозумілим та буде розглянутий у наступних підрозділах дисертації. Дослідження впливу часу формування плівки на ефективність протикорозійної дії проведені гравіметричним методом узгоджуються з даними поляризаційних вимірювань. Підтверджується підвищення захисного ефекту при збільшенні часу формування плівки від 48/40–50 години. При дослідженні кінетики формування плівки та встановленні механізму дії інгібітору важливими є вивчення впливу інгібітору на парціальні реакції корозійного процесу в залежності часу експонування (витримки) зразків у водному розчині з інгібітором. В роботі досліджено електрохімічну поведінку сталі після витримки електродів протягом 5–288 годин в електроліті 0,5 М NaCl, що містив інгібітор (5.16–5.17, табл. 5.3). При дослідженні впливу ЕЖВ на парціальні реакції корозійного процесу спостерігається залежність впливу на кінетику електродних процесів на сталі від часу формування плівки. Після 5 годин витримки електродів в розчині 0,5 М NaCl відбувається несуттєвий вплив на кінетику протікання анодної та катодної реакції корозійного процесу. Потенціал корозії ушляхетнюється до -0,508 В за рахунок гальмування анодного та катодного корозійних процесів, при цьому гальмування анодного процесу відбувається у 1,62 рази, а значення граничного дифузійного струму зменшується у 1,59 раз.



а



б

Рисунок 5.16 – Поляризаційні анодна та катодні криві на сталі 20 у фоновому розчині 0,5 М NaCl в залежності від тривалості експозиції (а); анодна та катодні криві на сталі із додаванням 5 мл/л ЕЖВ в залежності від тривалості формування плівки (тривалості корозійного процесу) (б)

Після 24 годин відбувається суттєвий зсув стаціонарного потенціалу електрода в позитивний бік (-0,430 В), а значення анодної поляризації електрода становить 0,1 В, гальмування анодного процесу відбувається у 5,9 раз. Отримані результати вказують на гальмування переважно анодної складової корозійного процесу. Вплив на катодну реакцію корозійного процесу менший, оскільки спостерігається менше зниження густини дифузійного струму ($\gamma_k = 4,02$), а значення поляризації електрода не змінилось.

Таблиця 5.3 – Параметри поляризаційних кривих на сталі 20 у фоновому розчині (0,5М NaCl) та з додаванням екстракту в залежності від тривалості формування плівки (тривалості корозійного процесу)

Система	Коефіцієнт гальмування, γ		Поляризація, В при $i = 9,7 \times 10^{-6}$ А/см ²		$E_{кор.}$	$I_{кор.}$ А/см ² 10^{-5}
	Анодного процесу при $E = -0,450$ В	Катодного процесу при $E = -0,65$ В	ΔE	$-\Delta E$		
Без інгібітора	-	-	-	-	-0,511	20,1
ЕЖВ						
5 годин	1,62	1,59	0,05	-	-0,508	10,06
24 години	5,9	4,08	0,10	-	-0,430	8,93
40 годин	3,3	5,02	0,10	0,11	-0,480	2,96
48 годин	3,4	4,27	0,10	0,13	-0,452	2,07
288 годин	1,62	1,59	0,10	0,16	-0,510	3,28
ЕЖА						
5 годин	1,77	1,03	0,05	-	-0,500	11,09
24 години	3,84	1,25	0,10	-	-0,412	10,67
40 годин	2,63	2,96	0,10	0,11	-0,467	4,51
48 годин	2,09	2,96	0,11	0,13	-0,486	5,04
288 годин	1,75	3,21	0,10	0,15	-0,516	2,7
ЕЖП						
5 годин	2,34	1,55	0,05	-	-0,518	9,17
24 години	2,61	1,65	0,10	-	-0,419	7,30
40 годин	2,88	2,81	0,10	0,10	-0,469	3,03
48 годин	2,09	4,75	0,11	0,12	-0,486	4,36
288 годин	1,22	3,3	0,10	0,13	-0,466	6,66
ЕЖТ						
5 годин	1,97	1,81	0,05	-	-0,503	8,81
24 години	3,10	1,80	0,10	-	-0,490	7,68
40 годин	2,88	3,81	0,10	0,12	-0,469	3,03
48 годин	5,83	3,00	0,11	0,13	-0,488	3,35
288 годин	3,22	3,10	0,10	0,14	-0,508	4,18

При збільшенні до 40 годин відбувається зниження струму корозії, а потенціал корозії залишається майже незмінним ($E = -0,480$ В). Порівняно з 24 годинами формування плівки вплив на анодну поляризаційну криву майже не суттєвий. Спостерігається гальмування катодної реакції корозійного процесу. При збільшенні часу формування плівки до 48 годин спостерігається зсув потенціалу корозії в бік негативних значень ($-0,452$ В), а суттєвий вплив на гальмування анодної та катодної парціальних реакцій

корозійного процесу залишається. При збільшенні періоду корозійних випробувань до 288 годин (13 діб) гальмування електродних процесів на сталі залишається майже на не змінному рівні. У зв'язку з формуванням продуктів корозії відбувається зсув анодних та катодних поляризаційних кривих у бік негативних значень потенціалів. Значення густини струму катодного корозійного процесу залишається майже на тому ж рівні ($\gamma_k = 4,27-4,09$). При розгортці потенціалу сталі в анодний бік спостерігається різке збільшення густини струму при потенціалах близьких до $-0,470$ В, що більш вірогідно пов'язано з окиснення сформованої захисної плівки.

При дослідженні впливу ЕЖА (рис. 5.17, табл. 5.3) на парціальні реакції корозійного процесу спостерігається типова закономірність і підвищення захисної здатності після 40–48 годин формування плівки. Той факт, що вигляд катодних вольтамперограм після 40 годин тотожний поляризаційним залежностям отриманим після 48 годин свідчить про те, що на поверхні металу сформувалася адсорбційна плівка, ефективність якої вже не збільшується з часом. Тому захист металу можна пов'язати з утворенням на його поверхні плівок, що блокують доступ кисню до поверхні металу. Зниження густини дифузійного струму майже не змінюється і при збільшенні тривалості корозійного процесу до 288 годин. При цьому анодні вольтамперограми майже співпадають і лише при збільшенні поляризації до $-0,43$ В відбувається стрімке збільшення щільності анодного струму. Сукупність поляризаційних досліджень вказує, що ЕЖА є інгібітором змішаного типу, що гальмує як катодний, так і анодний корозійні процеси. При дослідженні впливу ЕЖП та ЕЖТ на парціальні реакції корозійного процесу спостерігається типова закономірність, як і при використанні ЕЖВ та ЕЖА (рис. 5.17, табл. 5.3).

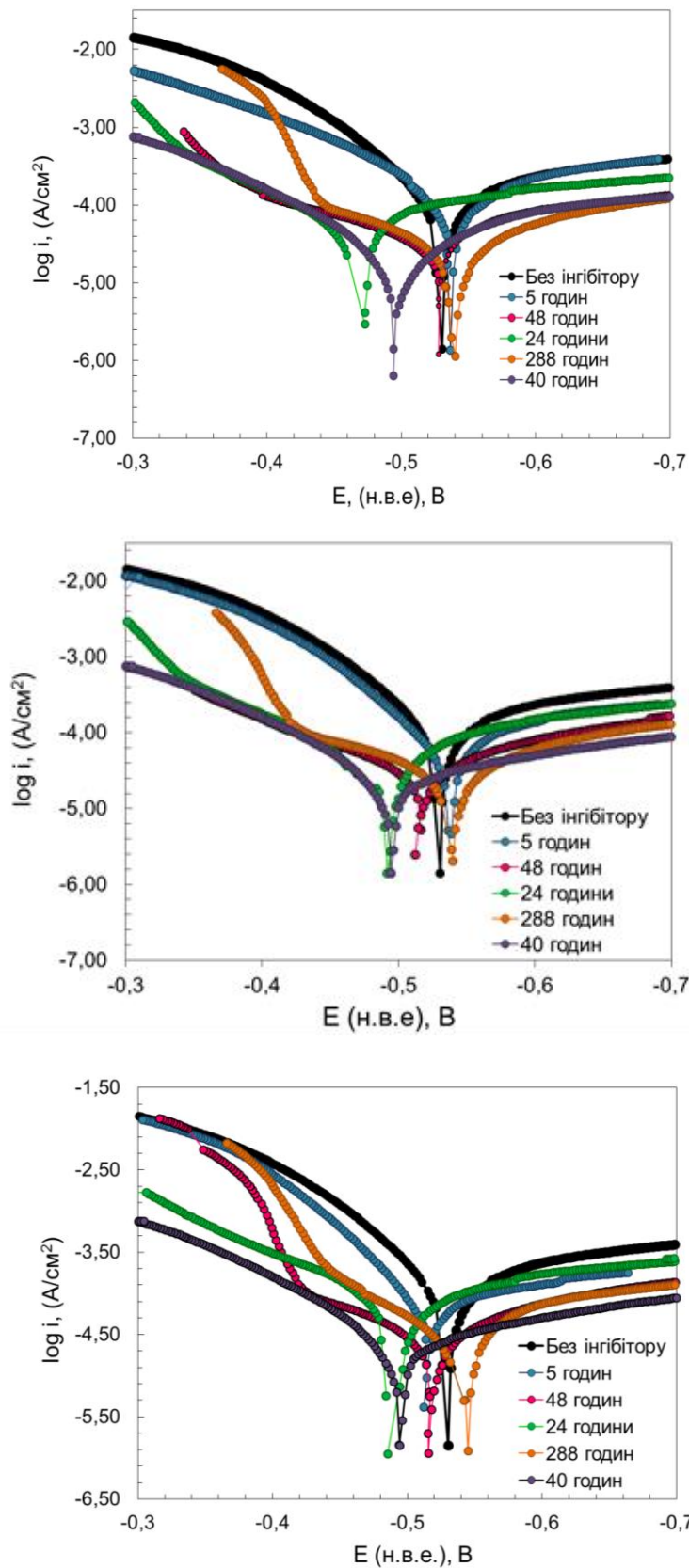


Рисунок 5.17 – Поляризаційні анодна та катодні криві на сталі 20 у фоновому розчині 0,5 М NaCl та з вмістом ЕЖА (а), ЕЖП (б), ЕЖВ (в) в залежності від тривалості формування плівки (тривалості корозійного процесу).

Збільшенні часу форсування плівки до 40–48 годин призводить до суттєвого гальмування саме катодної реакції корозійного процесу ($-\Delta E = 0,12-0,13$ В) і сумарно до більш ефективного інгібування корозійного процесу ($I_{\text{кор}} = 3,03-3,45 \times 10^{-5}$ А/см²). Це дозволяє стверджувати, що вирішальну роль в утворенні захисної плівки на поверхні сталі відіграє адсорбція органічних сполук, вірогідно більш високомолекулярних, що блокують поверхню металу від доступу кисню. При збільшенні тривалості корозійного процесу до 288 годин ефективність гальмування парціальних реакцій корозійного процесу залишається суттєвим (значення анодної та катодної поляризації $\Delta E = 0,11$ та $-\Delta E = 0,13$ В, відповідно) і майже на рівні як після 48 годин інгібування. Тільки для анодних поляризаційних кривих при подальшій розгортці потенціалу сталю зразка в анодний бік спостерігається різке збільшення густини струму, що свідчить про відновлювання сформованої плівки на поверхні електроду. При збільшенні тривалості корозійних випробувань до 288 годин ефективність інгібування залишається на високому рівні, що обумовлено гальмуванням анодної ($\gamma_a = 13,2$, $\Delta E = 0,10$ В) та катодної реакцій корозійного процесу. Відбувається суттєве пригнічення катодного корозійного процесу ($\gamma_k = 3$, $-\Delta E = 0,13$ В).

Сукупність електрохімічних та корозійних досліджень вказують, що протикорозійна дія рослинних екстрактів обумовлена посиленням захисної дії при збільшенні тривалості корозійних випробувань та пов'язана із більш складним механізмом формування захисних плівок за рахунок утворення адсорбційних плівок. Слід зазначити, що при збільшенні тривалості експозиції зразків у розчині 0,5 М NaCl до 504 годин екстракти і надалі гальмують, як анодний, так і катодний корозійні процеси із значною ефективністю $I_{\text{кор}} = 1,25-3,51 \times 10^{-5}$ А/см² (рис. 5.18, табл. 5.4).

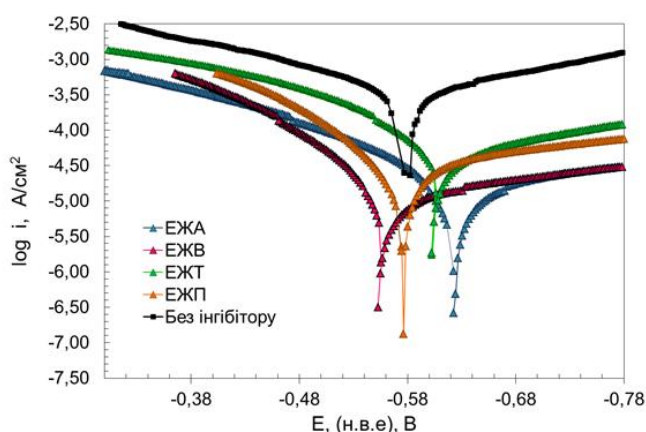


Рисунок 5.18 – Поляризаційні анодна та катодні криві на сталі у фоновому розчині (3% NaCl) та з додаванням екстрактів рослинної сировини після 504 годин (тривалості корозійного процесу).

Таблиця 5.4 – Параметри поляризаційних кривих на сталі 20 у фоновому розчині (3% NaCl) та з додаванням екстрактів рослинної сировини після 504 годин експонування у корозійному розчині (тривалості корозійного процесу)

Система	Поляризація, В при $i = 9,7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$		$E_{\text{кор.}}$	$I_{\text{кор.}} \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$
	ΔE	$-\Delta E$		
Без інгібітору	-	-	-0,550	35,8
ЕЖВ	0,10	0,13	-0,547	1,25
ЕЖА	0,10	0,12	-0,606	1,77
ЕЖП	0,10	0,12	-0,554	2,35
ЕЖТ	0,10	0,12	-0,590	3,51

Таким чином узагальнюючи отримані результати впливу досліджуваних екстрактів на часткові парціальні реакції корозійного процесу в залежності часу експонування (витримки) зразків у нейтральному водному розчині можна спостерігати спільні закономірності, а саме:

1. після 5 годин витримки електрода в інгібованому водному розчині не змінюється стаціонарний потенціал та відбувається впливу на кінетику протікання анодних та катодних поляризаційних кривих. Відбувається не суттєва зміна густини струмів при анодній та катодній

поляризації електрода або накладання кривих у порівнянні з фоновими поляризаційними залежностями;

- при формуванні захисної плівки протягом 24 годин стаціонарний потенціал електрода облагороджується, а значення анодної поляризації зростає проти значень у фоновому електроліті. Спостерігається гальмування анодної реакції корозійного процесу. Гальмування катодної реакції корозійного процесу відбувається меншою мірою, але спостерігається зниження густини дифузійного струму.

- при збільшенні часу витримки зразків до 40–48 годин відбувається зсув стаціонарного потенціалу сталі у від'ємний бік, а гальмування анодної реакції залишається суттєвою. Відзначається подальше посилення пригнічення катодної реакції корозійного процесу та збільшення сумарної інгібувальної дії сформованої плівки на поверхні сталюого електрода.

Інгібування корозійного процесу відбувається шляхом гальмування обох парціальних реакцій корозійного процесу, а механізм інгібувальної дії при використанні досліджуваних екстрактів—блокувальний. Згідно з прийнятими наукових основ впливу інгібіторів корозії на кінетику електродних реакцій корозії, інгібування корозійного процесу може здійснюється як вихідними сполуками, так і продуктами їх хімічних повного/часткового перетворення, яке може відбуватись як в об'ємі електроліту, так і на поверхні металу/електрода. Тобто сполуки, що сформувалися в наслідок хімічного перетворення в об'ємі електроліту та потім адсорбувались на поверхні металу або адсорбувались на поверхні металу/електроду та також зазнали різного роду хімічних перетворень можуть викликати вторинне інгібування корозійного процесу, а отже виступають в ролі проінгібіторів. На основі отриманих результатів гравіметричних та електрохімічних даних в основу вивчення закономірності формування захисної плівки рослинними екстрактами на поверхні металу з водного розчину покладена гіпотеза, що вірогідно частково рослинні екстракти можна вважати проінгібіторами корозійного процесу, ефективному

інгібуванню яких передуює їх хімічне перетворення в об'ємі/та або на поверхні електрода/ поверхні металу. Таку поведінку системи можна пояснити тим, що за рахунок багатоконпонентного складу рослинних екстрактів органічні сполуки у водному розчині здатні до: утворення продуктів реакції конденсації антоціанів та флаван-3-олів з та без альдегідів [358]; утворення адуктів трансформації (полімеризації) флаван-3-олів та альдегідів [371–374]; необоротно окислюватись киснем повітря, що знаходиться у розчині та інші.

Цікавим є те, що майже одночасно з власними дослідженнями в закордонних наукових статтях оприлюднені результати, з подібною закономірністю зміни ефективності інгібування (протикорозійної дії) в залежності від тривалості корозійного процесу. В жодній публікації науково не обґрунтований цей ефект, лише в одиничних працях корозійний процес поділяють на початковий (протягом 12–96 годин) та загальний етап (весь період досліджень). При цьому природа подібних ефектів при використанні рослинних екстрактів, шляхом протікання сукупності складних процесів, спрощено в більш ранніх роботах закордонних вчених описувалась конкурентним типом адсорбції із за багатоконпонентного складу екстракту/ або конкурентної адсорбції іонів хлориду на поверхні сталі, або побудовою полімолекулярних шарів, що деякий період формування мають не суцільну/щільну будову, синергетичного впливу основних сполук між собою або обумовлювали інгібуючу дію компонентам, концентрація яких є максимальною із часом в екстракті або окремим компонентам тощо. Можливо індивідуальні сполуки також можуть проявляти пролонгований процес інгібувальної дії, з екстремальними закономірностями в процесі корозії та цей ефект обумовлено дією певних сполук. Оскільки однією із завдань роботи є вивчення механізму дії рослинних екстрактів як інгібіторів у нейтральному водному середовищі, доцільно встановити протикорозійну ефективність модельних сполук основних класів речовин та їх суміші, що формують загальний протикорозійний ефект, для визначення/встановлення

чи цей ефект між часом формування та інгібуючу дією є закономірністю характерний лише екстрактам, чи можливо та індивідуальним сполукам.

5.2 Механізм інгібування та дослідження поверхневих плівок, утворених при введенні екстрактів рослинної сировини у водне середовище

Загально визнано, що інгібування корозійного процесу у нейтральному середовищі може бути обумовлено формуванням адсорбційної, бар'єрної плівки на поверхні сталі або утворенням захисної плівки комплексними сполуками органічних сполук з катіонами Fe^{2+} . Якщо в екстрактах більшою мірою містяться сполуки комплексоутворюючого типу і це є основним в сумарній захисній дії то збільшення концентрації катіонів в приповерхневому шарі сприятиме покращенню умов комплексоутворення. Проведені додаткові дослідження (не представлені у роботі), що при додатковому збільшенні концентрації катіонів Fe^{2+} (шляхом додаткового електрохімічного розчинення електрода в об'ємі розчину) підвищення інгібувальної дії не відбувається. Через 48 годин ступінь захисту знаходиться на майже тому ж рівні. Після отриманих результатів доцільно провести дослід оцінки інгібувальної ефективності не після 48 годин витримки сталених зразків у розчині, що містить інгібітор, а занурити зразок у водний розчин після того, як попередньо за 48 годин у водний розчин було введено інгібітор. Тобто нівелювати вклад продуктів корозії та процесів хімічного перетворення на поверхні металу. Цей дослід дасть змогу підтвердити або спростити гіпотезу, що формування більш інгібуючи активних сполук, що вносять основний вклад в протикорозійну дію рослинних екстрактів в процесі формування плівки все таки відбувається у водному розчині. Проведено два досліді в яких було досліджено вплив на кінетику електродних реакцій корозійного процесу сталі (схема 5.1).



Експонування електроду 5 годин в
0,5 М NaCl в який попередньо за 48 годин
введено 5 мл/л екстракту (система 1)

Експонування електроду 53 години у
розчині 0,5 М NaCl із додаванням
5 мл/л екстракту (система 2)

Схема 5.1 – Схематичне зображення двох варіантів формування

захисних пілок на поверхні сталі 3 у 0,5 М NaCl.

Перший дослід (схема 2) — експонування зразка протягом 5 годин у водному розчині в який попередньо за 48 годин було введено інгібітор. Другий дослід (схема 2) — експонування зразка протягом періоду 53 годин у водному розчині, що містив інгібітор. Отримані електрохімічні поляризаційні анодні та катодні криві порівняно з тими, що були отримані при витримці електродів протягом 48 та 288 годин у розчині 0,5 М NaCl (рис. 5.19, табл. 5.7). Порівняння результатів електрохімічних випробувань свідчать, що для всіх досліджуваних екстрактів при зануренні зразка/електроду та наступній витримці протягом 8 годин у водному розчині після того, як попередньо за 48 годин у водний розчин було введено інгібітор спостерігається дуже близька, майже подібна кінетика впливу на протікання електродних реакцій корозійного процесу. Так, дослідження захисної ефективності при зануренні зразка та витримки протягом 8 годин у водному розчині після того, як попередньо за 48 годин у водний розчин було введено ЕЖВ призводить до гальмування корозійного процесу, що за ефективність близький до ефекту при зануренні та експозиції протягом 48 годин. Додатково електрохімічним методом оцінки корозійної агресивності середовища за миттєвими значеннями швидкості корозії проведено порівняльне дослідження інгібувальної ефективності для двох вище зазначених системи.

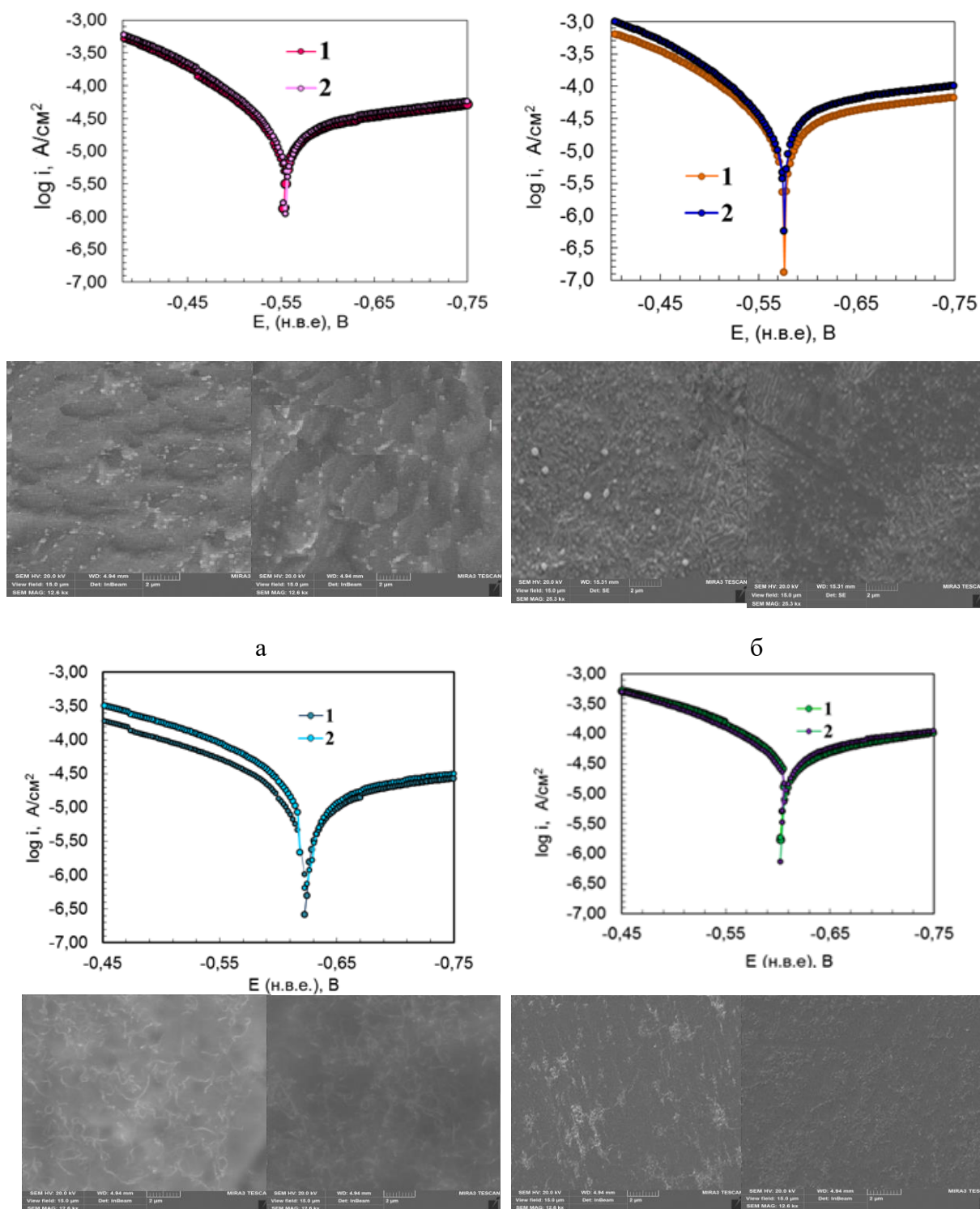


Рисунок 5.19 – Поляризаційні криві на сталі та СЕМ поверхні сталі 20 (2 μm), що експонуванні протягом 5~8 годин у 0,5 М NaCl, в який попередньо за 48 годин було введено інгібітор та експоновані протягом всього періоду 48+5 годин у 0,5 М NaCl, що містив інгібітор.

Таблиця 5.7 – Параметри поляризаційних кривих на сталі 20, що експонуванні протягом 5 годин у водному розчині у 0,5 М NaCl, в який попередньо за 48 годин було введено інгібітор та експоновані протягом всього періоду 48+5 годин у водному розчині, що містив інгібітор.

Система		E _{корр} , В	Значення густини струму, А/см ² ×10 ⁻⁵		Швидкість корозії (I _{corr}). А/см ² 10 ⁻⁵
			Анодного процесу при E = -0,5 В	Катодного процесу при E = -0,7 В	
ЕЖВ	1	-0,536	5,92	4,79	1,684
	2	-0,530	5,29	4,27	1,961
ЕЖА	1	-0,548	17,90	8,40	3,13
	2	-0,542	13,10	7,70	2,98
ЕЖП	1	-0,606	10,04	2,38	1,04
	2	-0,600	18,07	2,47	1,29
ЕЖТ	1	-0,586	27,59	7,86	4,23
	2	-0,580	30,64	8,16	4,91

Для всіх досліджуваних екстрактів при порівнянні зміни значень миттєвого значення швидкості корозії, що визначені методом поляризаційного опору дуже близькі (рис. 5.20 а–г). 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. Наступні дослідження необхідно направити у напрямку вивчення механізму хімічного перетворення рослинного екстракту та встановлення компонентного складу, що утворюються у розчині та особливостям їх наступної адсорбції на поверхні та сталі. Гравіметричні методи дослідження (табл. 5.8) підтверджують результати електрохімічних методів випробувань та вказують, що ступінь захисту для зразків, що занурені у розчин з інгібітором та витримані 288 годин мають інгібуючий ефект близький до зразків після 288 годин експонування в інгібованому розчині.

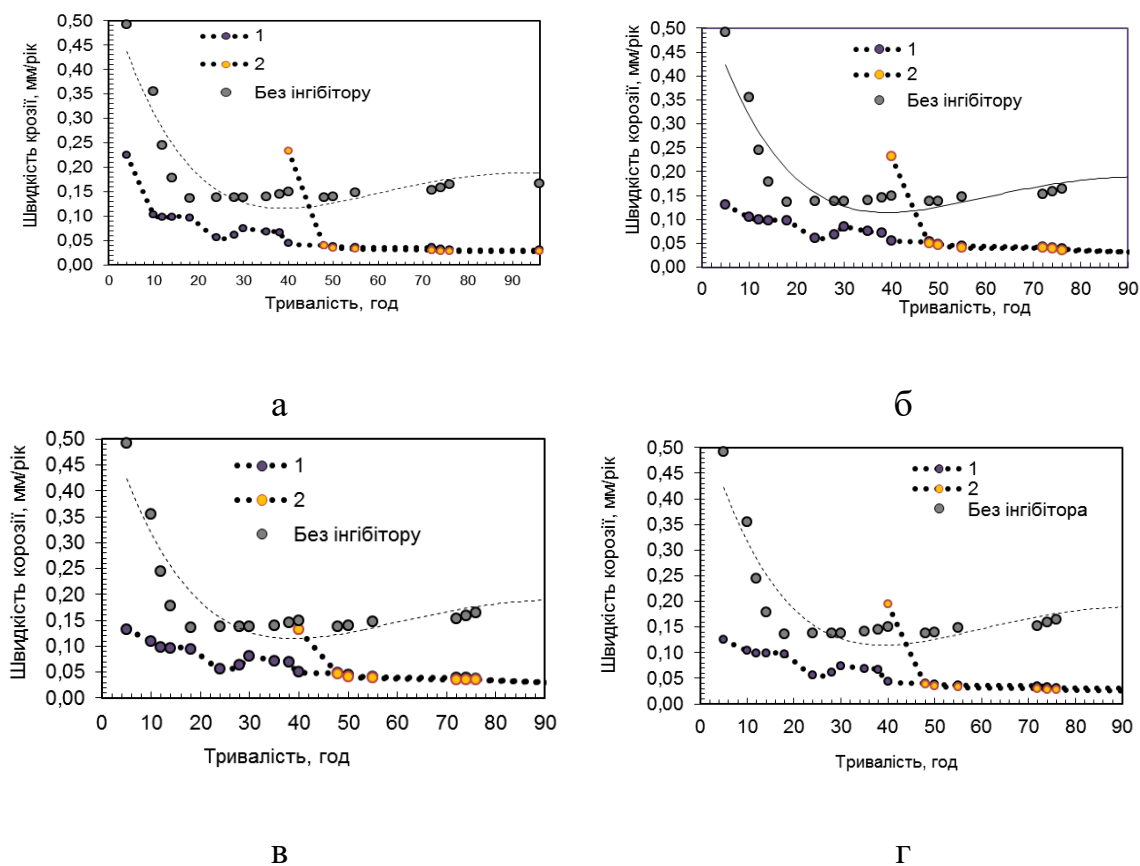


Рисунок 5.20 – Миттєва швидкість корозії сталі 20, що визначена методом поляризаційного опору у 0,5 М NaCl в який попередньо за 48 годин було введено інгібітор та експоновані протягом всього періоду 48+5 годин у водному розчині, що містив екстракти: а–ЕЖВ, б–ЕЖА, в–ЕЖА, г–ЕЖТ.

Таблиця 5.8 – Ефективності інгібування (Z , %) сталі 3 у 0,5 М NaCl, в який попередньо за 48 годин було введено інгібітор та експоновані протягом всього періоду 48+5 годин у водному розчині, що містив інгібітор.

Екстракт (5 мл/л)	Ступінь захисту, %	
	Система 1	Система 2
ЕЖВ	98,5	97,2
ЕЖА	98,1	98,2
ЕЖП	98,0	98,2
ЕЖТ	94,0	93,5

Для підтвердження зміни окисно-відновних властивостей екстрактів із часом отримані ЦВА на скловуглецевому електроді. Використання скловуглецевого електроду нівелює вплив поверхні металу на процес

формування захисного шару органічних сполук екстракту та дає можливість підтвердити процес хімічного перетворення органічних сполук у розчині протягом 40–48 годин, протягом якого підвищується окисно-відновні властивості рослинних екстрактів. Такий підхід оцінки зміни окисно-відновлювальних характеристик рослинних екстрактів широко використовується при оцінці впливу часу на окисно-відновні властивості рослинних екстрактів. Як видно з представлених ЦВА при $E = 1,1$ В фоновий струм у розчині $0,5$ NaCl не перевищує $0,421$ mA, а при $E = -0,5$ В — значно менший і складає $0,17$ mA (рис. 5.21). Для кожного з досліджуваних розчинів, що містив ЕЖА, на катодній гілці циклічної вольтамперограми спостерігається різке зростання струму при потенціалах позитивніше значень $-0,17$ В, що вказує на окиснення органічних сполук, що містяться у рослинному екстракті.

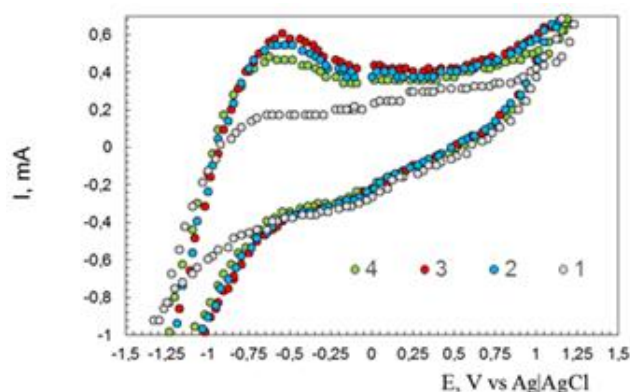


Рисунок 5.21 – Циклічні вольтамперограми розчину $0,5$ М NaCl (1) та з додаванням ЕЖА і експонування протягом 5 хв. (2), 48 (3) та 120 (4) годин на скловуглецевому електроді за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с.

Окиснення протікає необоротно про що свідчить відсутність сходинок на катодних гілках вольтамперограм. Слід зазначити, що найбільше значення струму ($0,61$ mA) спостерігається на електроді, що попередньо експоновано протягом 48 годин у розчині з ЕЖА. При збільшенні часу експонування електрода до 120 годин, значення струму зменшується і є нижчим порівняно зі значенням, що зафіксовано для зразка, експонованого протягом 5 хвилин.

Отримані результати підтверджують, що саме після 48 годин у розчині рослинного екстракту відбувається модифікація компонентного складу ЕЖА, що пояснюється можливими окисними та ізомерними перетвореннями органічних сполук, формування продуктів взаємодії, які при подальшій адсорбції на поверхні сталі мають більш високі інгібуючі властивості, тобто сукупність експериментальних даних підтверджують, що основний вклад в інгібування процесу корозії рослинними екстрактами вносять також і продукти їх хімічного перетворення, тобто рослинні екстракти виступають як проінгібітори. Результати наукових досліджень інших науковців також вказують на те, що складові компоненти рослинних екстрактів у водних розчинах (монотерпенові феноли, терпенові спирти та інші) є нестабільними та можуть зазнавати змін через реакції хімічного окиснення киснем повітря або іншими сполуками, що містяться в екстракті. При цьому процес окиснення може відбуватись за різними механізмами. Отже, саме процес хімічного перетворення рослинних екстрактів, з утворенням більш інгібуючи активних/та або ж з посиленою екрануючою здатністю сполук, в тому числі шляхом окиснення власних органічних сполук, і є найбільш вірогідною причиною підвищення з часом ефективності захисної дії плівок, сформованих на основі сполук рослинних інгібіторів корозії.

Методом УФ-спектроскопії досліджено водні розчини, що містили інгібітор після 24–48 годин корозійних випробувань (рис. 5.22, табл. 5.9) та модельну систему кверцетину із залізом (Кверцетин+залізо (1:2) рН=6,5). Зафіксовано максимум поглинання (λ_{\max}), що вказують на $\pi \rightarrow \pi^*$ або $\pi \rightarrow d\pi$ перехід. Тобто, вірогідно, є наявність Fe-флавоноїдних комплексів після 24 годин експозиції сталі у водній системі. Після 48 годин максимума майже зникають для всіх екстрактів. Отже, дані комплекси є нестійкими й відповідно до схеми 5.1 відбувається окислення флавоноїда до радикала семіхінонового типу і, зрештою, до хінону в наявність тривалентного заліза. Для підтвердження можливого процесу комплексоутворення проведено дослідження з модельною сполукою кверцетином.

Таблиця 5.9 – Параметри УФ-спектрів поглинання водних розчинів, що містили інгібітор або кверцетин.

λ_{\max}		λ_{\max}	
Кверцетин/Екстракт		Кверцетин+ залізо (1:2) pH=6,5	
$\pi \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow d\pi$
Кверцетин (pH=6,5)	260, 380	260, 380, 440, 550	
Екстракт ЕЖВ t ₂₄	240	245, 280, 550	
Екстракти t ₄₈	-	250, 290	

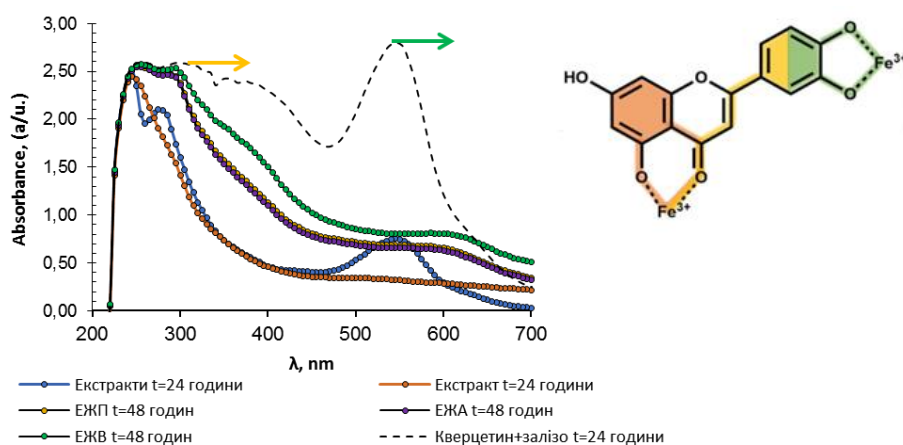


Рисунок 5.22 – УФ-спектри поглинання водних розчинів, що містили інгібітор та кверцетин.

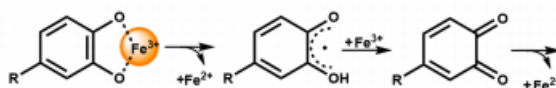


Схема 5.1 – Окиснення флвоноїду до радикала семіхінонового типу і, зрештою, до хінону в наявність тривалентного заліза.

Таблиця 5.10 – Аналіз компонентного складу водного розчину із вмістом екстрактів та кверцетину після 48 годин корозійних випробувань.

Інгібітор	Ідентифіковані сполуки (HPLC-MS)			
	4-гідроキシбензойна кислота (4-HBA)	3,4-дигідрооксибензойна кислота (3,4-DHBA); протокатехінова кислота	3,4,5-тригідрооксибензойна кислота (3,4,5-THBA); галова кислота	2,4,6-тригідрооксибензойна кислота (2,4,6-THPGA)
Кверцетин	-	+	-	+
ЕЖВ	+	+	+	+
ЕЖА	+	+	+	+
ЕЖП	+	+	+	+
ЕЖТ	+	+	-	+

Доведено, формування Fe-флавоноїдного комплексу з вираженим піком поглинання. Аналіз компонентного складу водного розчину із вмістом екстрактів та кверцетину після 48 годин корозійних випробувань підтвердив трішки (на 12%) збільшену кількість гідроксикислот, що є продуктами складного окислення флавоноїдів (табл. 5.10).

До того ж в найсучасніших наукових дослідженнях за 2020–2021 рр., де вивченню компонентного складу рослинних екстрактів приділяють набагато більше уваги, встановили, що в процесі формування у водних розчинах компоненти рослинного екстракту включає низку фізико-хімічних процесів, що включають окиснення органічних сполук, повільну хімічну трансформацію (полімеризацію) молекул, утворення адуктів полімеризації які відбувається більшою мірою у розчині їх подальша адсорбція на поверхні сталі, це є головними факторами зміни протикорозійної ефективності в процесі формування плівки. Враховуючи багатокомпонентний склад рослинного екстракту, який складається з великого переліку органічних сполук різних класів, та результатів електрохімічних досліджень можна припустити, що збільшення захисних властивостей з часом може бути результатом декількох процесів:

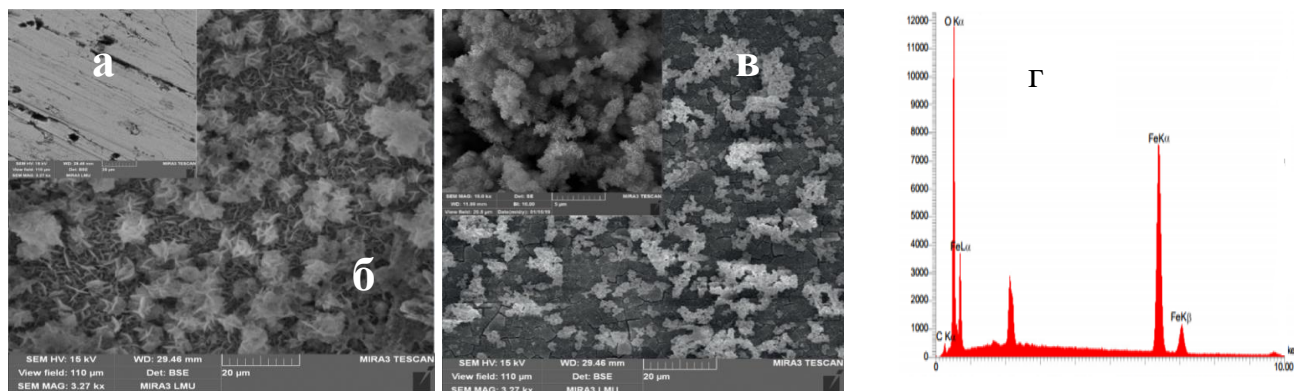
- процесу переходу органічних сполук на поверхні металу з адсорбційного стану в стан адсорбційно-полімеризаційний шляхом взаємодії між собою складових адсорбційної плівки з утворенням шару полімерної будови на поверхні;

- формування у розчині та на поверхні металу продуктів хімічної взаємодії органічних сполук з утворенням більш інгібуючи ефективних сполук; також вірогідним може бути хімічне перетворення складових із формуванням нових продуктів взаємодії, а також окиснення органічних сполук та їх адсорбція за умови впливу атмосферного кисню або кисню, розчиненого у воді або катіонів заліза.

Отже, узагальнюючи вище наведене, цей тривалий процес змін, що відбуваються в розчині при наявності рослинних екстрактів, можна вважати

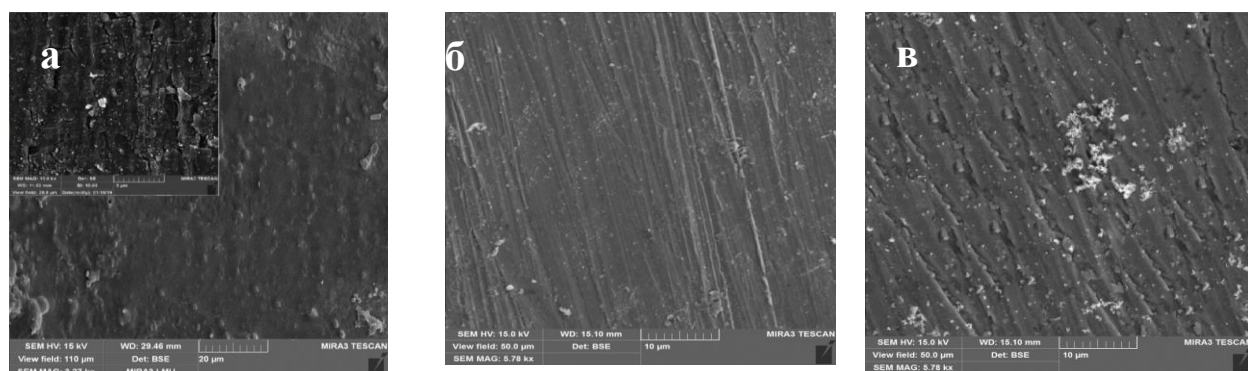
процесом його модифікації/хімічного перетворення, в наслідок чого відбувається формування нових сполук, їх адсорбція на поверхні сталі, що та обумовлює пролонгований процес формування в часі захисного шару з більш високими інгібуючими властивостями. Використовуючи комплекс корозійно-електрохімічних випробувань встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, що формують адсорбційно-полімеризаційний шар зі сталевуо поверхнею, що знаходиться у нейтральному водному середовищі.

Методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) спільно із енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією та атомно-силовою мікроскопією (АСМ) досліджено характеристики поверхні сталі і визначено її хімічний склад (рис. 5.23–5.28).



Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	2,50
O	26,4
Fe	71,12

Рисунок 5.23 – SEM-зображення поверхні сталі 3 після механічної обробки (а), 120 (б×20 μm) та 560 годин витримки в розчині 0,5 М NaCl без інгібітора (в ×20 μm). EDX точкового спектра та елементний склад з поверхні сталі 3 після 560 годин витримки в 0,5 М NaCl (г).

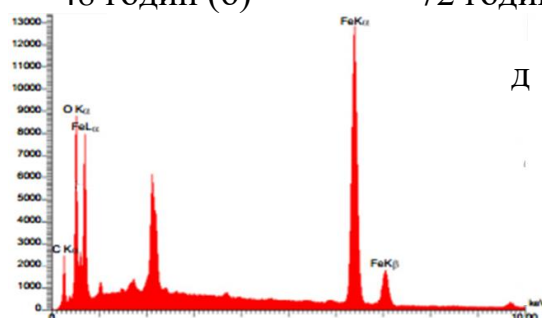


24 години (а)

48 годин (б)

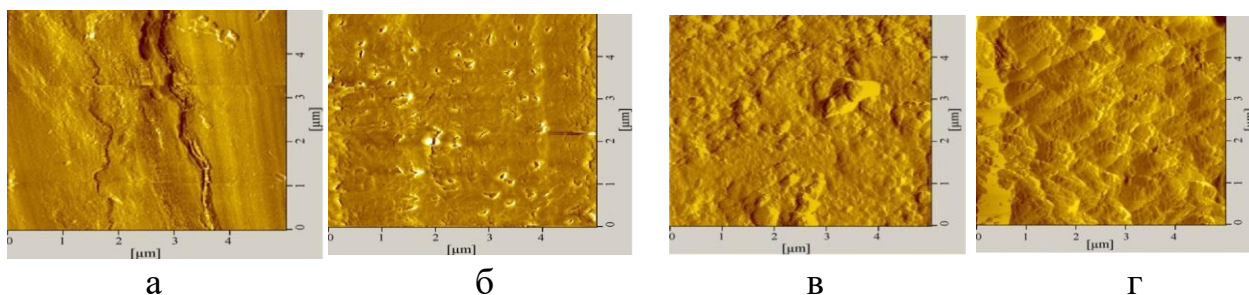
72 години (в)

Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	14,41
O	32,2
Fe	53,39



Д

Рисунок 5.24 – СЕМ-зображення поверхні сталі 3 після 24(а), 48 (б) та 72 (в) години витримки в 0,5 М NaCl з ЕЖП. EDX точкового спектра та елементний склад поверхні сталі після 48 години експонування.



а

б

в

г

Рисунок 5.25 – АСМ-зображення ділянки поверхні сталі 3 після механічної обробки (а) та після 120 годин витримки в розчині 0,5 М NaCl без інгібітора (б) та після 24 (в), 48 (г) годин витримки у розчині з ЕЖП.

Таблиця 5.11 – Характеристика поверхні АСМ

Зразки	Середнє значення R_a , нм	
	Після механічної обробки	4,6
Сталь у розчині 0,5 М NaCl (фон)	115,5	
Сталь у розчині 0,5 М NaCl (фон)+ЕЖА	24 годин	48 годин
	76,7	64,8
Сталь у розчині 0,5 М NaCl (фон)+ЕЖП	71,2	66,8
Сталь у розчині 0,5 М NaCl (фон)+ЕЖВ	80,8	75,1
Сталь у розчині 0,5 М NaCl (фон)+ЕЖТ	84,8	80,2

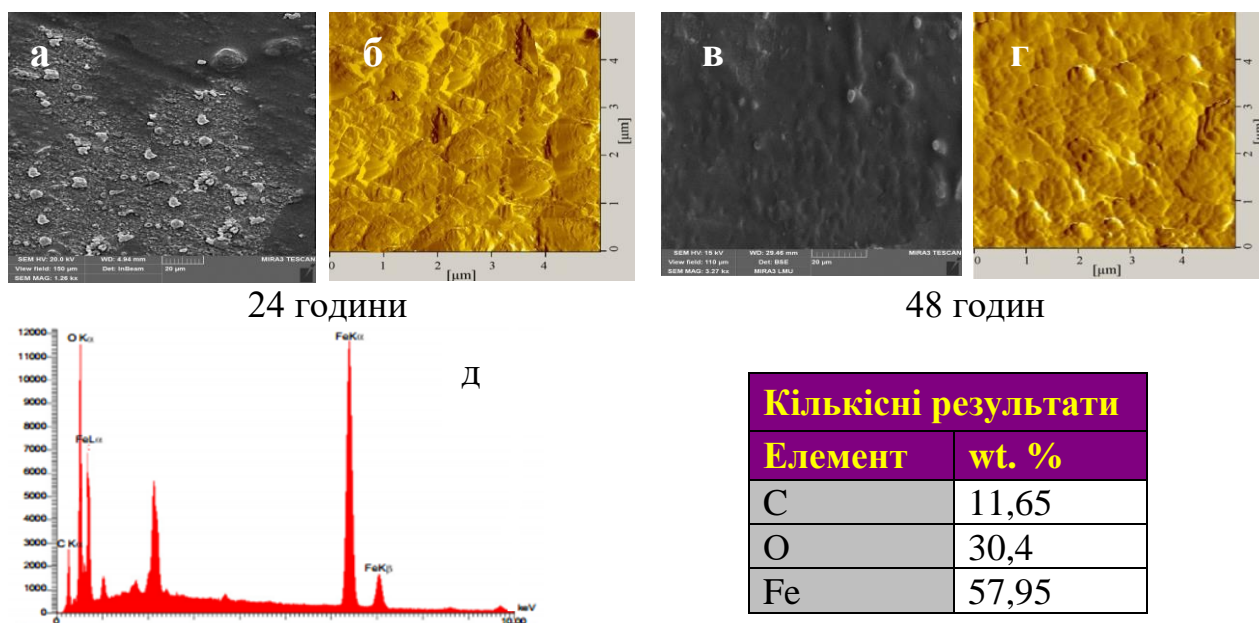


Рисунок 5.26– СЕМ та АСМ зображення поверхні сталі 3 після витримки протягом 24 (а-б) та 48 години (в-г) в розчині 0,5 М NaCl з вмістом ЕЖВ. EDX точкового спектра та елементний склад поверхні сталі після 48 годин експонування (д).

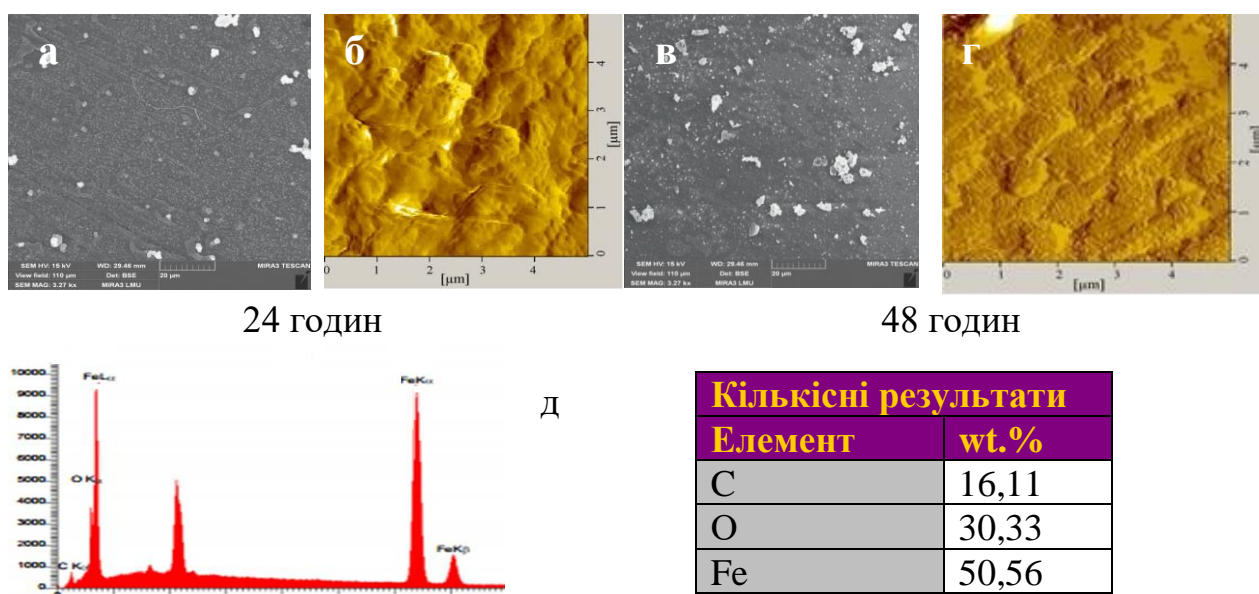
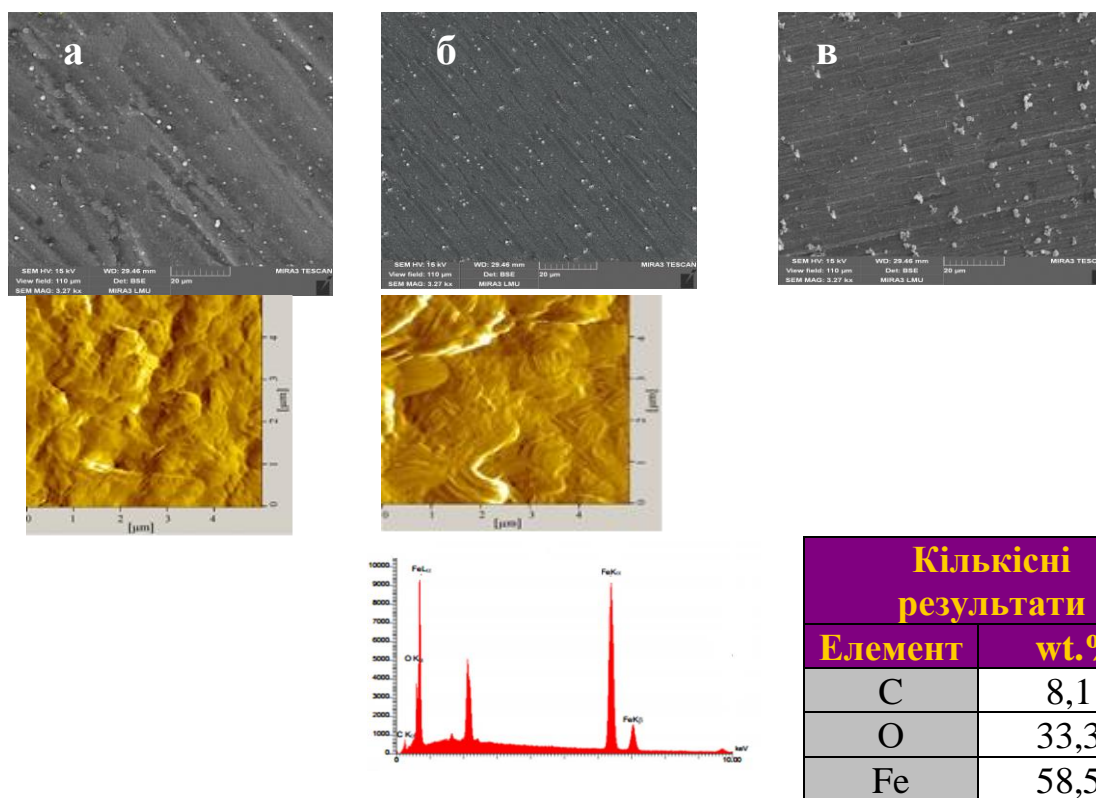


Рисунок 5.27 – Морфологія поверхні зразків сталі 3 (СЕМ та АСМ) після витримки протягом 24 (а-б) та 48 (в-г) години в розчині 0,5 М NaCl із ЕЖА. EDX точкового спектра та елементний склад з поверхні сталі після 48 годин експонування.



Д

Рисунок 5.28 – Морфологія поверхні зразків сталі 3 (SEM та АСМ): після обробки 24 (а), 48(б) та 72 (в) години витримки в 0.5 М NaCl із ЕЖ. EDX точкового спектра та елементний склад з поверхні сталі після 48 годин експонування (д).

На зображеннях зразків, що були витримані у розчині 0,5 М NaCl протягом 96 годин без присутності інгібіторів, спостерігається формування продуктів корозії та наочно видно кристалічний осад, що відповідає солям NaCl (рис. 5.23). Зразки, занурені в розчини, що містять інгібітор, мають більш гладкі поверхні порівняно зі зразками, зануреними у розчин 0,5 М NaCl, які мають більш грубу та нерівну поверхню (рис. 5.24–5.28). Результати дослідження поверхні методом SEM підтверджують, що тривалість формування захисного шару впливає на морфологію плівки. Так, наочно видно (рис. 5.26), що при використанні ЕЖП захисна плівка після 48 годин формування має більш щільну та гладку поверхню. Елементний склад поверхні, що оцінено за допомогою EDX-аналізу вказую на зменшену кількість Fe, та збільшений вміст вуглецю та кисню, що підтверджує формування адсорбційної плівки на поверхні сталі (Рис. 5.26). Середнє

значення R_a сталі у 0,5 М NaCl становить 115,5 нм (табл. 5.11). Додавання ЕЖП до розчину зменшило R_a до 81,2 нм після 72 годин витримки. Зі спектрів (рис. 5.25) можна побачити, що вплив 0,5 М NaCl протягом 48 год за відсутності та присутності екстракту зробив відмінності в елементарному складі поверхні. Масовий % склад наведено у відповідних вставках. EDX-спектри вказують на те, що на поверхні сталі дійсно формується адсорбційний шар з органічних сполук екстракту з атомними відсотками 14 % вуглецю та 32,2 % кисню. Зменшення атомів хлориду також показує здатність адсорбційної плівки запобігати утворенню хлориду заліза. Ваговий відсоток Fe зменшився в результаті утворення захисного шару. АСМ метод виявляє значну зміну шорсткість поверхні сталі, що не піддавалась інгібуванню у водному розчині та з тією, що було витримана у розчині ЕЖП, зафіксовано зменшення значень середньої шорсткості (табл. 5.11). На зображеннях, отриманих методом скануючої електронної мікроскопії при використанні ЕЖА, особливо чітко можна спостерігати типову закономірність у збільшенні товщині, та суцільності захисних плівок, утворених в розчинах, що містили рослинні екстракти при збільшенні часу експозиції від 24 до 48 годин. На відміну від 24 годин формування плівки де видно, що ступінь покриття поверхні є не суцільним, після 48 годин чітко видно вже сформовану однорідну плівку, яка за результатами АСМ призводить до зменшення шорсткості поверхні. При збільшенні тривалості інгібування від 24 до 48 годин, при цьому середнє значення шорсткості для досліджуваного екстракту варіюється від 56 до 32 нм (табл. 5.9). Подібна структура плівки може утворитися в процесі часткової полімеризації адсорбованих сполук екстракту та пошарового механізму утворення захисної плівки.

Для більш повного дослідження механізму формування захисної плівки із поверхнею сталі та причин формування захисної плівки з більш високими захисними властивостями було отримано ІЧ-спектри поглинання рослинних екстрактів (рис. 5.29, крива 1) та ІЧ-спектри відбивання з поверхні сталі після

сформованої плівки 24 та 48 годин (рис. 5.29, крива 2,3). Результати ІЧ-спектрального аналізу поверхні сталі після 24 та 48 годин формування захисної плівки у всіх досліджуваних екстрактах підтверджують утворення нових сполук та їх адсорбцію, про що свідчать нові піки утримання в діапазоні довжин хвилі $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, що притаманні $\nu(\text{C}=\text{C})$ групам та можуть відповідати продуктам окисного та ізомерного перетворення компонентів рослинного екстракту або продуктів їх полімеризації (рис. 5.29). Порівнюючи ІЧ-спектри ЕЖВ та ІЧ з поверхні сталі, що експонована в водному розчині з екстрактом показує, що відбувається більш помітна зміна інтенсивності смуг віддзеркалення в області $700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, що відносяться до валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ груп, коливань ароматичних структур, валентних коливань карбонільної групи кетонів, коливань ароматичного кільця, а також вільних і пов'язаних карбоксильних груп, деформаційних коливань $\delta(\text{OH})$. Наявність інтенсивних смуг коливання в області $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ при частоті $1471, 1414, 1379\text{ cm}^{-1}$ характерні для альдегідів, кетонів та фенольних сполук. Слід відмітити, що після витримки в $0,5\text{ M NaCl}$, що містить ЕЖВ спостерігається поява додаткових інтенсивних смуг поглинання в області $1680\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ при частоті $1669, 1556, 1550\text{ cm}^{-1}$, що характерні для груп $\nu(\text{C}=\text{C})$ та появою інтенсивних смуг поглинання валентних зв'язків в області $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ при частоті 3014 cm^{-1} . Більш вірогідно це пов'язано з частковою полімеризацією та поліконденсації органічних сполук на поверхні металу. Результати ІЧ-спектрального аналізу поверхні сталі після 48 годин формування захисної плівки у розчині з екстрактом ЕЖП вказують на присутність смуг при частоті $2967, 2879\text{ cm}^{-1}$ та $1403, 1016, 983\text{ cm}^{-1}$, що характерні для коливань $\nu(\text{C}-\text{H})$ та $(\text{C}=\text{C})$ груп, відповідно (рис. 5.32). Ряд піків в області $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ вказує на коливання СН- зв'язків. Існують також смуги віддзеркалення в діапазоні довжин хвиль $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ та $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, що характерні для коливань ароматичних структур. Спостерігаються інтенсивні коливання валентного зв'язку $\nu(\text{C}=\text{O})$ груп в області $1750\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$, що характерні для альдегідів та в області

1725–1705 cm^{-1} , що характерні для кетонів. Отримані результати свідчать, що після 48 годин формування плівки на ІЧ-спектрах спостерігається зменшення інтенсивності коливання в області довжин хвиль 900–1000 cm^{-1} , 1400–1500 cm^{-1} та спостерігається поява інтенсивних смуг поглинання в області 1700–1800 cm^{-1} , що притаманні $\nu(\text{C}=\text{C})$ групам, що відповідають двом групам сполук — димерним і тримерним адуктам полімеризації. Ряд частих смуг в діапазоні довжині хвилі 1350–1450 cm^{-1} можна віднести до деформаційних коливань ароматичного кільця ($\text{C}=\text{C}-\text{C}$). При порівнянні ІЧ-спектрів рослинного екстракту та ІЧ з поверхні сталі, що була експонована в 0,5 М NaCl, що містить ЕЖА показує, що відбувається зміщення всіх основних смуг коливання в діапазоні 1200–1300 та 2800–3000 cm^{-1} , та зникнення піків при 850–900 cm^{-1} .

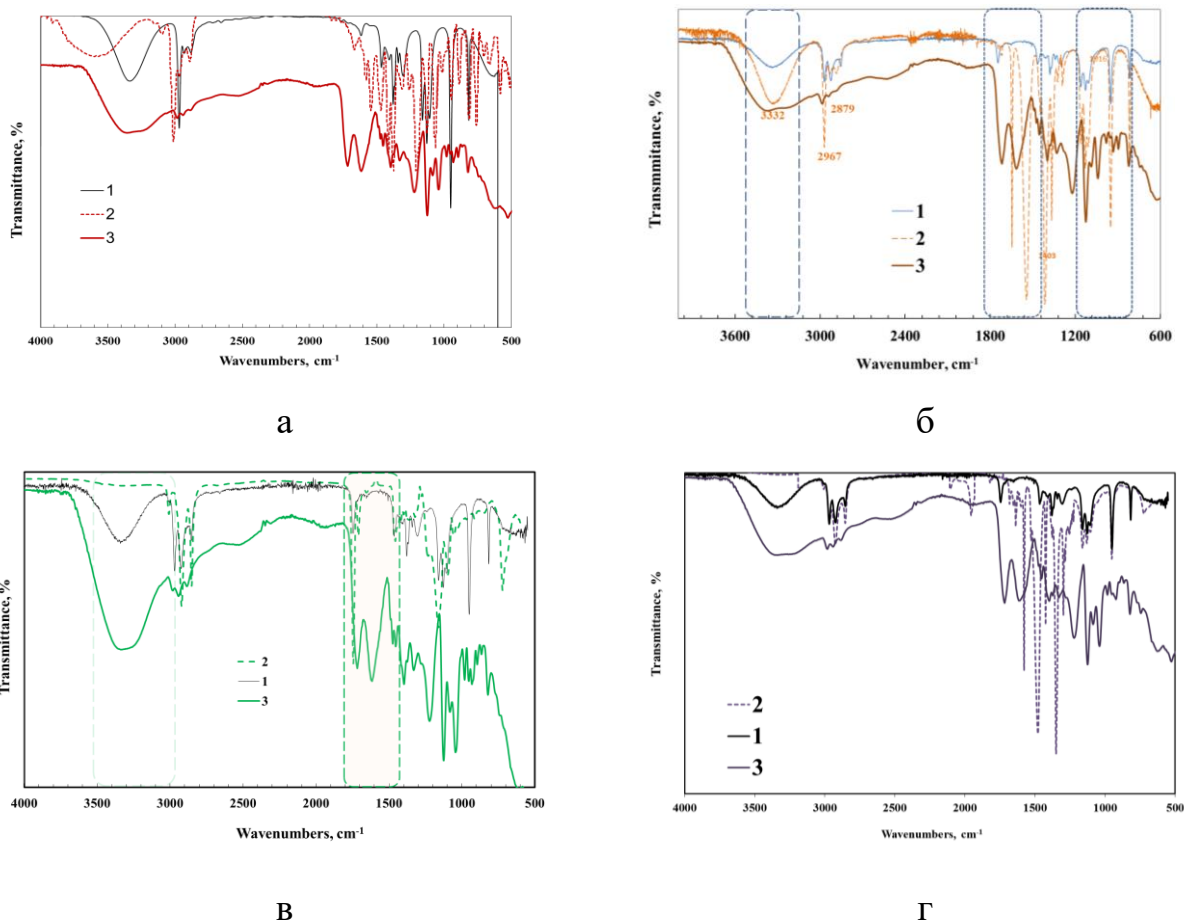


Рисунок 5.29 – ІЧ-спектри поглинання винограду (1) та відбивання з поверхні сталі 3, експонованої 24 години (2) та 48 годин (3) у корозивному розчині з ЕЖВ (а), ЕЖА (б), ЕЖП (в), ЕЖТ (г) (концентрація 5 мл/л).

При витримці зразків у інгібованому розчині, що містить ЕЖТ також присутні смуги поглинання зв'язків в області $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ та $2140\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ також присутні, а також спостерігається поява інтенсивних смуг поглинання в області $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Таким чином, результати ІЧ-спектрального аналізу підтверджують, що при витримці зразків сталі в інгібованому водному середовищі саме в процесі формування захисної плівки шляхом хімічних перетворень складових екстракту або на поверхні/та або у водному розчині відбувається утворення більш високомолекулярних продуктів реакції, які адсорбуються на поверхні сталі формуючи адсорбційно-полімеризаційну плівку, що забезпечує високу ефективність інгібування корозії. Наявність гідрофобних С-С та С=С типів зв'язків у складі плівки на поверхні сталі, що обумовлено ароматичною структурою продуктів конденсації/полімеризації органічних сполук рослинних екстрактів у водному розчині повинна призводити до незначної, але гідрофобізації поверхні. Формування адсорбційної плівки на поверхні сталі більш високомолекулярними продуктами конденсації/полімеризації органічних сполук рослинних екстрактів близькою за природою до полімерної перш за все буде впливати на величину крайового кута змочування поверхні (θ). Значення $\cos \theta$ для не інгібованого розчину становить 0,891, а для зразків сталі, що були витримані в інгібованому розчині ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП та ЕЖТ 0,743, 0,777, 0,819, 0,857, відповідно (рис. 5.30). Порівняння отриманих результатів вказують, що використання ЕЖВ більшою мірою збільшує гідрофобність поверхні сталі та зменшує її змочуваність.

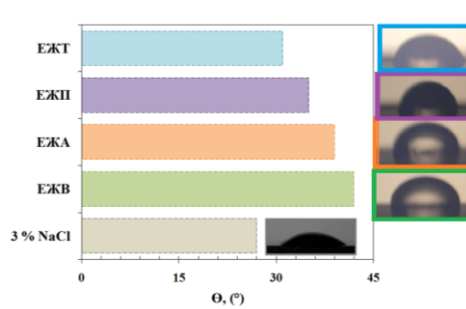


Рисунок 5.30 – Значення крайового кута змочування поверхні сталі 20 після корозійних випробувань протягом 288 годин у розчині 0,5 М NaCl.

В сучасних наукових публікаціях, при дослідженнях інгібувальної ефективності рослинних екстрактів у водному середовищі, інші автори також підтверджують незначну гідрофобізацію поверхні шляхом утворення захисної плівки на поверхні сталі за будовою близькою до полімерної. Для більш обґрунтованих висновків стосовно механізму інгібувальної дії, наукового пояснення та розкриття причини підвищення інгібувальної дії з точки зору нового сучасного погляду на механізм дії, де не оцінюється індивідуальний вклад сполук і протикорозійний ефект у водному нейтральному середовищі, а вважається, що ефективність інгібувальної дії обумовлено сукупність їх дії та продуктами їх взаємодії/перетворення, доцільно детально вивчити склад утворених продуктів перетворення рослинних екстрактів, що формуються в процесі інгібування сталі у розчині 0,5 М NaCl, що містив 5 мл/л екстракту. Методом рідинної РХ-МС проаналізований компонентний склад 0,5 М NaCl, що містив 5 мл/л екстракту після 120 годин експозиції. Результати представлені на рисунках 5.31 (а–г) та табл. 5.12–5.15. При узагальненні отриманих результатів встановлено, що для всіх досліджуваних екстрактів поряд з основними їх компонентами екстрактів, що ідентифіковано у екстрактах, а результати представлені у 3 розділі, у досліджуваних водних розчинах виявлено:

- продукти реакції конденсації антоціанів та флаван-3-олів — флавонол-антоціанові адуктів;
- продукти реакції конденсації (полімеризації) флаван-3-олів та альдегідів — флавонол-альдегідні адукти;
- сполуки хінонової структури (*n*-хінон, *o*-хінон).

Структури основних сполук представлені на рисунку 5.31.

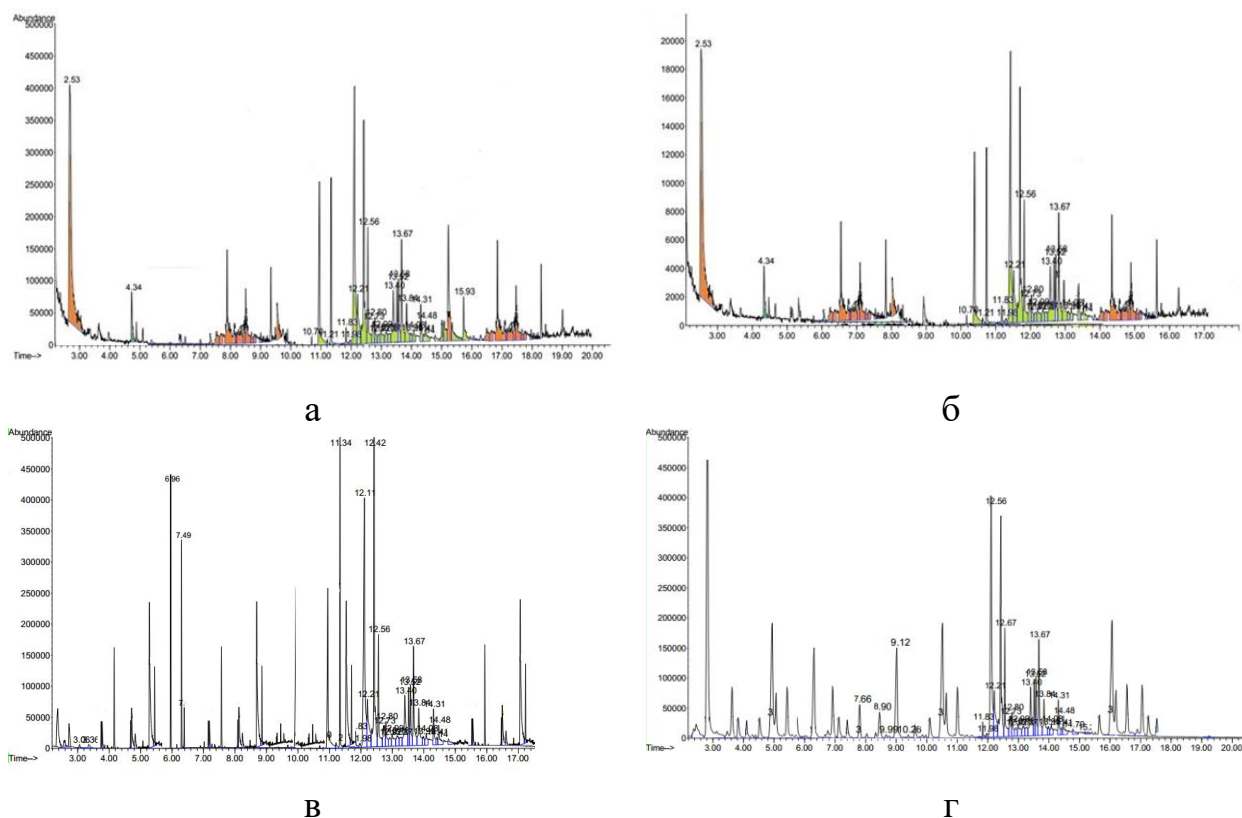


Рисунок 5.31 – Хроматограма РХ-МС аналізу компонентного складу 0,5 М NaCl, що містив 5 мл/л ЕЖА (а), ЕЖП (б), ЕЖВ (в), ЕЖТ (г) після 120 годин експозиції (процесу інгібування).

Таблиця 5.12 – РХ-МС аналіз компонентного складу 0,5 М NaCl з 5 мл/л ЕЖА після 120 годин експозиції (процесу інгібування).

Час утримання, хв	Назва сполуки	Відносний вміст, %
2,53	<i>n</i> -хінон/о-хінон	4,1
11,00	Катехін-фурфуральдегід димер	4,1
11,21	Катехін-фурфуральдегід тример	4,9
11,45	(епі)катехін-мальвідин-3-О-глюкозид	2,1
11,96	Проціанідин В3-фурфуральдегід	4,1
12,21	Мальвідин-глюкозид-етил-катехін	2,1
12,50	Мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін	5,8
12,56	Ціанідин-3-О-глюкозиду фурфурол-катехін	5,1
13,63	Пеонідин-3-О-глюкозид-(епі)катехін	2,8
13,81	Пеонідин-глюкозид-8-етил-(епі)катехін	3,2
14,31	Мальвідин-3-О-глюкозид-8-етил-(епі)катехін	2,1
14,48	Пеонідин-кумароїлглюкозид-8-етил-(епі)катехін	3,8
		44,2

Таблиця 5.13 – РХ-МС аналіз компонентного складу 0,5 М NaCl з 5 мл/л ЕЖП після 120 годин експозиції (процесу інгібування).

Час утримання, хв	Назва сполуки	Відносний вміст, %
2,53	<i>n</i> - хінон	4,8
11,00	Катехін-фурфуральдегід димер	3,5
11,45	(епі)катехін-мальвідин-3-О-глюкозид	2,4
11,96	Проціанідин В3-фурфуральдегід	4,0
12,21	Мальвідин-глюкозид-етил-катехін	1,8
12,50	Мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін	4,1
12,56	Ціанідин-3-О-глюкозид-фурфурил-катехін	5,9
12,02	Пеонідин-глюкозид-(епі)катехін	2,8
12,58	Пеонідин-глюкозид-8-етил-(епі)катехін	3,1
14,31	Мальвідин-3-О-глюкозид-8-етил-(епі)катехін	2,8
14,48	Пеонідин-кумароїлглюкозид-8-етил-(епі) катехін	3,5
		38,7

Отримані результати РХ-МС вказують на те, що для ЕЖА поряд з основними компонентами, що ідентифіковано у екстракті присутні також (рис. 5.31, табл. 5.14):

- продукти реакції конденсації антоціанів та флаван-3-олів, а саме пеонідин-глюкозид-(епі)катехін, пеонідин-глюкозид-8-етил-(епі)катехін, пеонідин-кумароїлглюкозид-8-етил-(епі)катехін, а також адукти взаємодії: мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін та ціанідин-3-О-глюкозид-фурфурил-катехін;
- флавонол-альдегідні адукти, а саме проціанідин-В3-фурфуральдегід та димер і тример катехін-фурфуральдегід;
- сполуки хінонової структури (*n*-хінони, *o*-хінон).

При аналізі отриманих даних водного розчину ЕЖП, ЕЖТ та ЕЖА (табл. 5.11–5.15) аналогічним чином поряд з основними компонентами ідентифіковано: флавонол-антоціанові та флавонол-альдегідні адукти, сполуки хінонової структури (*n*-хінони, *o*-хінон). Для ЕЖВ ідентифіковано димер та тример катехіну і ваніліну. Їхні мас-спектри характеризуються наявністю одного і того ж піку фрагментного сигналу іона при 1197 *m/z*.

Їх молекулярна маса (1198 атомних одиниць) відповідає саме до тримерів: три (+)-одиниці катехіну пов'язаних між собою двома бузковими альдегідами: [катехін-бузковий альдегід-катехін-бузковий альдегід-катехін].

Таблиця 5.14 – РХ-МС аналіз компонентного складу 0,5 М NaCl з 5 мл/л ЕЖВ після 120 годин експозиції.

Час утримання, хв	Назва сполуки	Відносний вміст, %
6,96	Катехін-ваніліну димер	5,7
7,49	Катехін-бузкового альдегіду димер	6,1
7,62	Катехін-бузкового альдегіду тример	1,8
11,34	Катехін-фурфуральдегід тример	6,0
11,96	Проціанідин В3-фурфуральдегід	2,1
12,11	Пеонідин-глюкозид-(епі)катехін	5,2
12,42	Мальвідин 3-О-глюкозид-фурфураль-катехін	6,2
12,56	Ціанідин-3-О-глюкозиду фурфурил-катехін	3,1
12,58	Пеонідин-глюкозид-8-етил-(епі)катехін	2,8
14,48	Пеонідин-кумароїлглюкозид-8-етил-(епі) катехін	1,2
		40,2

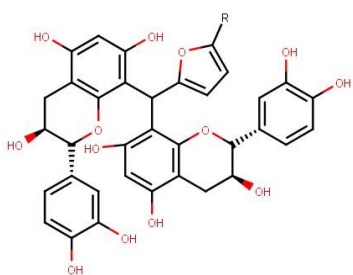
Таблиця 5.15 – РХ-МС аналіз компонентного складу 0,5 М NaCl з 5 мл/л ЕЖТ після 120 годин експозиції.

Час утримання, хв	Назва сполуки	Відносний вміст, %
2,53	<i>n</i> -хінон	8,2
7,66	Катехін-бузкового альдегіду димер	3,1
11,00	Катехін-фурфуральдегід димер	5,5
11,96	Проціанідин В3-фурфуральдегід	3,1
12,56	Ціанідин-3-О-глюкозид-фурфурил-катехін	9,2
		26,0

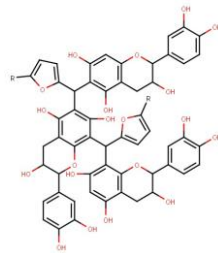
Ідентифіковано дві сполуки, що мали молекулярну масу 1026 а.о.м. (сигнали іонів [М-Н]⁺ при *m/z* 1025) і відповідали структурі, в якій три (+)-катехіни з'єднані двома фурфуриловими містками. Це тримерні адукти катехін-фурфуральдегіду. Присутні сполуки, що подавали іонні сигнали [М-Н]⁺ при *m/z* 713 а.о.м. Їхня молекулярна маса (714 а.о.м.) точно відповідає структурі в якій дві (+)-катехінові одиниці з'єднані з ваніліном. Це димерний адукт катехін-ваніліну. При узагальненні результатів для ЕЖТ аналогічно до інших досліджуваних екстрактів встановлено в розчині (рис. 5.30 г, табл. 5.12): флавонол-антоціанові та флавонол-альдегідні адукти.

Узагальнюючи результати хромато-мас-спектрального та ІЧ-спектрального аналізів можна зробити висновок, що при витримці зразків сталі в інгібованому водному середовищі в процесі формування захисної плівки внаслідок хімічних перетворень складових екстракту відбувається утворення високомолекулярних продуктів реакції, а саме флавонол-антоціанових та флавонол-альдегідних адуктів, які адсорбуються на поверхні сталі, та формують адсорбційно-полімеризаційний шар з поліпшеними інгібувальними властивостями (рис. 5.31). Наявність у водному розчині продуктів реакції конденсації та полімеризації мають у структурі набагато більше атомів вуглецю та збільшену кількість гідроксильних груп. З такими структурними характеристиками сполуки, вірогідно, мають посилену екранувальну здатність відносно індивідуальних сполук та підвищену здатність до зв'язування з поверхнею металу за допомогою гетероатомів кисню та π - π взаємодії. З урахуванням отриманих результатів, що свідчать про утворення продуктів реакції конденсації полімеризації/трансформації у водному розчині, що вірогідно більшою мірою і формують адсорбційно-полімеризаційний шар на поверхні сталі з підвищеними інгібувальними властивостями необхідним є проведення підтверджуючих теоретичних досліджень на основі квантово-хімічних розрахунків, щодо визначення адсорбційної активності основних індивідуальних сполук рослинних екстрактів та сполук, що сформувалися за загально визнаними індексами реакційної здатності, знаходження основних адсорбційних центрів та сили взаємодії цих компонентів з поверхнею металу. Одержані результати можна пояснити з залученням оптимізованих моделей молекул продуктів хімічного перетворення, які дають уявлення про їх просторову будову та адсорбційні характеристики. В результаті КХР електронних і енергетичних характеристик молекул оцінку адсорбційної активності проводили за наступними індексами реакційної здатності: електронної густини на граничних орбіталях, $E_{\text{ВЗМО}}$ та $E_{\text{НВМО}}$, енергетичному зазорі молекулярних орбіталей ΔE , абсолютній електронегативності,

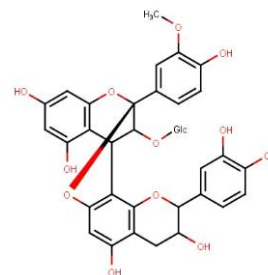
жорсткості та м'якості молекули, що базуються на теорії функціональної щільності [363].



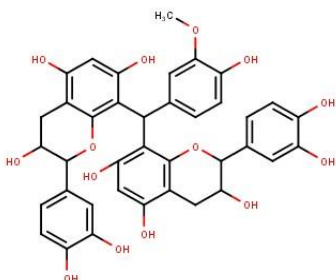
катехін-фурфуральдегід димер



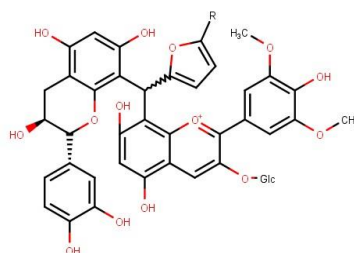
катехін-фурфуральдегід тример



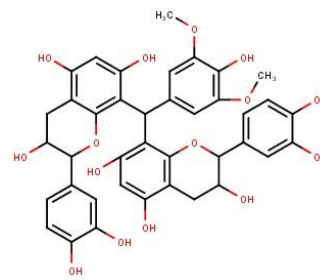
(епі)-катехін-пеонідин-3-О-глюкозид



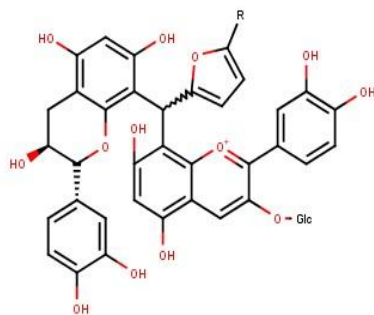
катехін-ванілін димер



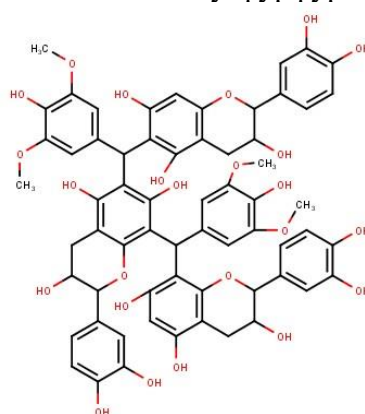
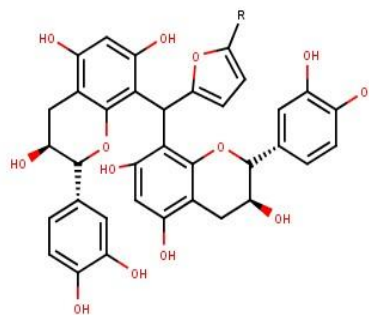
мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін



катехін-бузковий альдегід димер



ціанідин-3-О-глюкозиду-фурфурил-катехін



катехін-бузковий альдегід тример

Рисунок 5.32 – Флавонол-антоціанові та флаванол-альдегідні адукти.

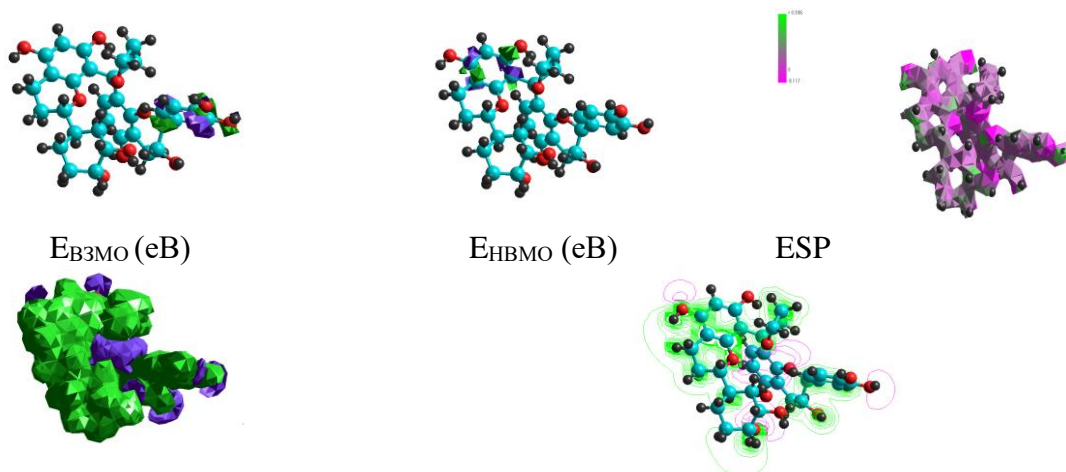
Значення ЕВЗМО для більшості індивідуальних сполук знаходиться у діапазоні 11–9 еВ, а значення ΔE 9–11 еВ. Флаванол-антоціанові та флаванол-альдегідні макромолекули мають більш високе значення ВЗМО (8,0–8,9 еВ), тобто мають вищу здатність до передачі металу електронів та утворення зв'язків з його поверхнею. Порівняння розрахованих величин енергетичного зазору, ефективних зарядів на атомах та просторових будов (табл. 5.16, рис. 5.32) адуктів можна відмітити вищі адсорбційні властивості функціональних груп с кисневими реакційними центрами.

Таблиця 5.15 – Квантово- хімічно розраховані характеристик молекул ($E_{ВЗМО}$ та $E_{НВМО}$, енергетичний зазор ΔE)

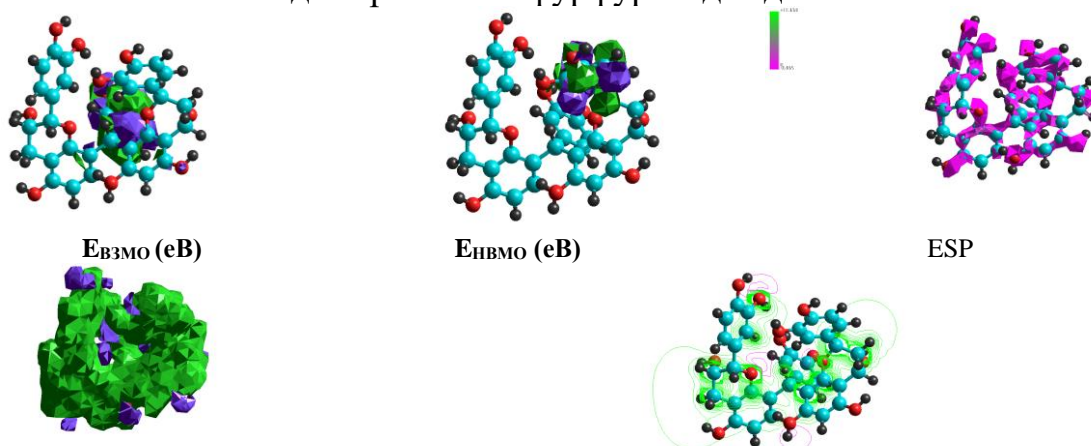
Сполука	$E_{НОМО}$ (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Димер катехін-фурфуральдегід	-8,9058	0,0437	8,94
Тример катехін-бузковий альдегід	-8,6590	-0,0710	8,58
Тример катехін-бузковий альдегід	-8,7655	-0,2967	8,46
(Епі)-катехін-пеонідин-3-О-глюкозид	-8,9904	-0,1640	8,82
Ціанідин-3-О-глюкозид-фурфурил-катехін	-8,4424	-0,4086	8,03
Мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін	-8,6935	-0,6349	8,05

Таблиця 5.16 – Квантово- хімічно розраховані характеристики адуктів

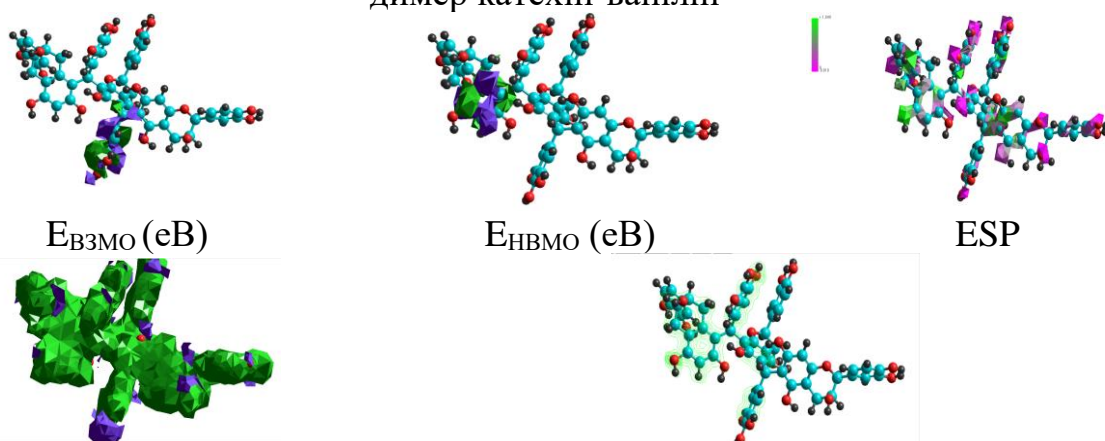
Сполуки	Потенціал іонізації	Ядерна подібність до електронів	Електронегативність χ	Жорсткість η	М'якість σ	Індекс електрофільності ω	Відносна різниця (%) між ПП молекул і «резонансним» ПП заліза та оксиду заліза	
							Залізо	Оксид заліза
Димер катехін-фурфуральдегід	8,905	-0,043	4,43	4,47	0,22	1,10	12,73	6,25
Тример катехін-бузковий альдегід	8,765	0,296	4,53	4,23	0,23	1,13	9,607	8,85
Тример катехін-бузковий альдегід	8,765	0,296	4,53	4,23	0,23	1,13	10,95	7,73
(Епі)-катехін-пеонідин-3-О-глюкозид	8,990	0,164	4,57	4,41	0,22	1,14	13,80	5,36
Ціанідин-3-О-глюкозид-фурфурил-катехін	8,442	0,408	4,42	4,01	0,24	1,10	6,865	11,13
Мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін	8,693	0,634	4,66	4,02	0,24	1,16	10,04	8,48



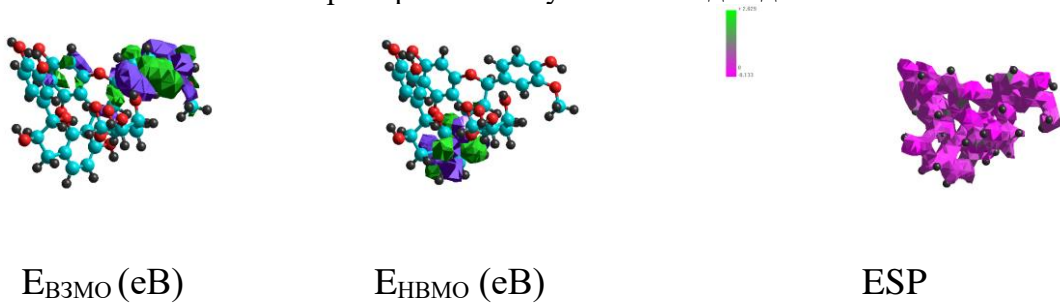
Розподіл електростатичного потенціалу 3D та 2D
димер катехін-фурфуральдегід

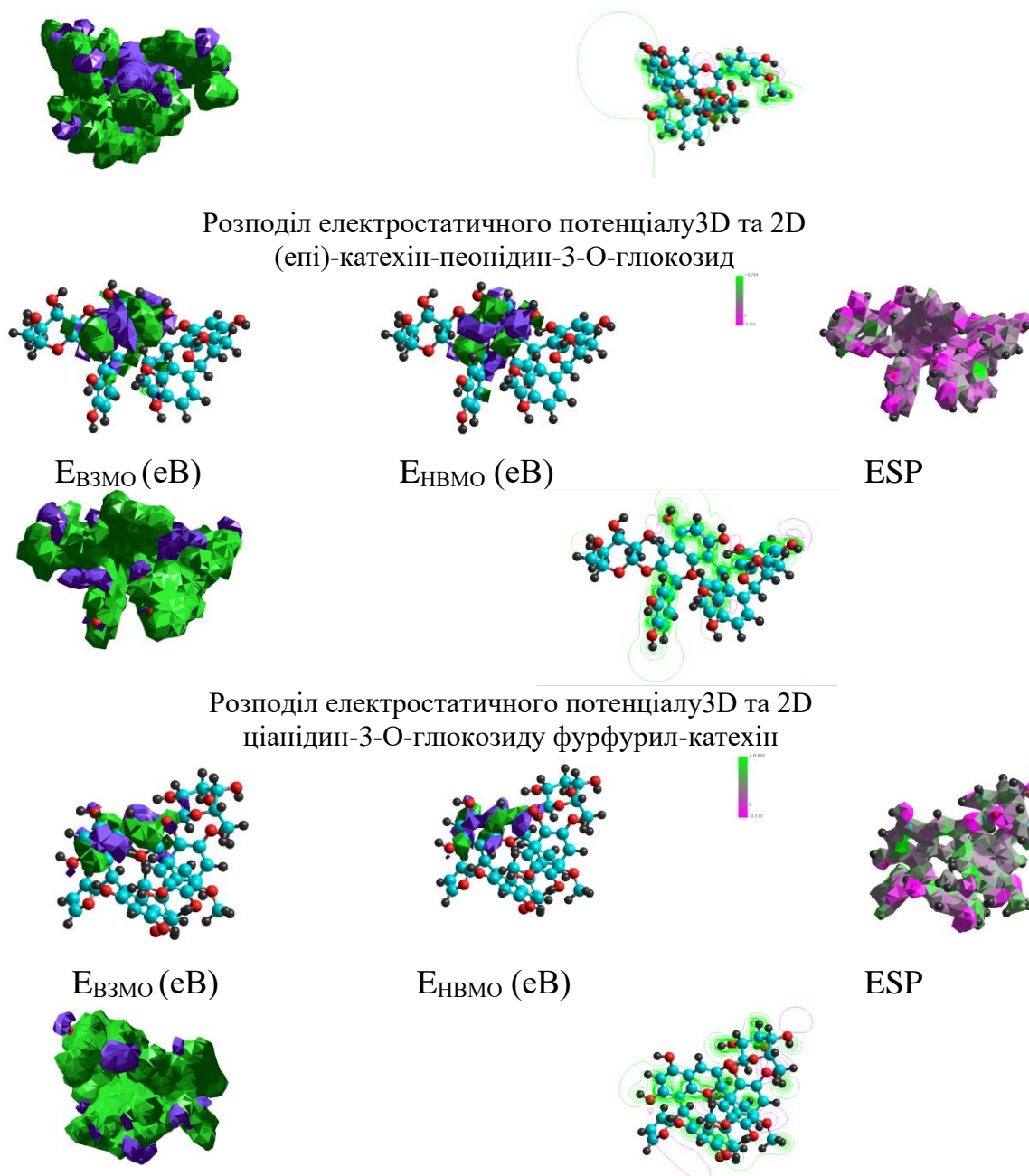


Розподіл електростатичного потенціалу 3D та 2D
димер катехін-ванілін



Розподіл електростатичного потенціалу 3D та 2D
тример катехін-бузковий альдегід





Розподіл електростатичного потенціалу 3D та 2D
Мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін

Рисунок 5.32 – Структура після оптимізації молекул їх геометрії

(Nucleon Chem 7.0, RHF розрахунок за методом MNDO-PM3), розподіл енергії ВЗМО, НВМО, Розподіл електростатичного потенціалу (3D та 2D).

Досліджувані адукти порівняно з індивідуальними сполуками, мають більші значення енергії ВЗМО та менші величини енергетичного зазору (8–8,9 еВ), більш від'ємні значення зарядів атомів кисню О–Н груп, що і відображає посилення їх донорно-акцепторних властивостей, а рівномірно розташовані по всій структурі молекули гідроксильні групи, сприяють

підвищенню адсорбційній та екранувальній здатності молекул. Рожеві (негативні) області в ESP обумовлено електронегативними групами, що рівномірно розташовані по всій структурі через наявність атомів кисню в молекулярній структурі, що є перевагою для утворення хімічних зв'язків з електрофільними агентами (атом Fe). Отже, адсорбція сполук може відбуватись внаслідок наявності негативно заряджених атомів та електростатичної взаємодії позитивно заряджених адсорбційно-реакційних центрів. Вища адсорбційна активність порівняно з індивідуальними сполуками може бути пояснена більшою площею екранування поверхні та конфірмацією сполук. Результати щодо реакційної здатності функціональних груп підтверджено розрахунками електронних зарядів на атомах сполук. Для досліджуваних сполук основними реакційними центрами є негативно заряджені атоми кисню, які зумовлюють наявність областей негативного електростатичного потенціалу, а розміщені вони рівномірно по всій структурі. Така структура молекул сприяє адсорбції внаслідок декількох адсорбційно-реакційних центрів та екрануванню поверхні більшою площею, що як наслідок сприяє утворенню стійкого захисного шару. При цьому, зміцнення зв'язку також можливо внаслідок додаткового зв'язування по π -дативному механізмі. Отримані результати розрахунку індексу абсолютної електрофільності (ω), що вважають індексом, який визначає схильність приймати електрони (табл. 5.15). Отримані результати свідчать, що порівняно з індивідуальними сполуками (Додаток А $\omega = 1,09-1,054$), сформовані димери/тримери/адукти мають нижчі значення індексу електрофільності ($1-1,16$), а отже виступають в якості кращого нуклеофілу.

В роботі методом молекулярної динаміки спрогнозовано енергетичні параметри взаємодії сполук із поверхнею, а саме енергія адсорбційної взаємодії молекул інгібітора з Fe(110) (рис. 5.33). Молекулярно-динамічний розрахунок виконувався для обраних індивідуальних сполук рослинних екстрактів та нових утворених сполук у кубічному боксі із сторонами $28,66 \text{ \AA} \times 40,54 \text{ \AA} \times 33,88 \text{ \AA}$ в оточенні молекул води (400 молекул води/1 молекулу

інгібітора). Із отриманих результатів моделювання підтверджено, що продукти хімічного перетворення мають збільшену енергію адсорбції відносно деяких індивідуальних сполук (рис. 5.34–5.35). Наявність у структурі флавоноїдного скелета, збільшена кількість гідроксильних груп та 1,2-дигідроксизаміщених одиниць у фенольних флавонолах, які просторово розміщені в різних площинах, підвищують адсорбційну здатність. З такими структурними характеристиками сполуки мають збільшену енергію адсорбції, посилену екранувальну здатність порівняно з індивідуальними сполуками, що підвищену їх здатність до зв'язування з поверхнею металу за допомогою гетероатомів кисню та π - π взаємодії ароматичних кілець. Таким чином, реакційна здатність функціональних груп, що встановлена також розрахунками розподілу електронного заряду в фрагментах адуктів, є більшими на атомах кисню функціональних груп. З такими структурними характеристиками сполуки мають збільшену енергію адсорбції, посилену екранувальну здатність відносно індивідуальних сполук та підвищену здатність до зв'язування з поверхнею металу за допомогою як гетероатомів кисню, так і π - π взаємодії ароматичних кілець. Модель взаємодії індивідуальних сполук та продуктів хімічного перетворення із поверхнею металу проілюстровано на рисунку 5.35. Проведена прогнозна оцінка адсорбційної здатності із врахуванням електронні характеристики не лише інгібітору, але і металу відповідно до запропонованого підходу Е.А. Нечаєва та В.П. Купріна, а саме порівняння потенціалу іонізації молекули із «резонансним» потенціалом металу та оксиду металу. Встановлено, що $-\Delta E_{\text{адс}}$ для індивідуальних сполук варіюється у діапазоні 130–180 ккал/моль, а для утворених макромолекул — 380–420 ккал/моль.

Відповідно до запропонованого підходу адукти володіють більшою схильністю до адсорбції на ділянках електрода з $I_p = 9,4 - 9,6$ eВ (поверхні оксидів) (табл. 5.16).

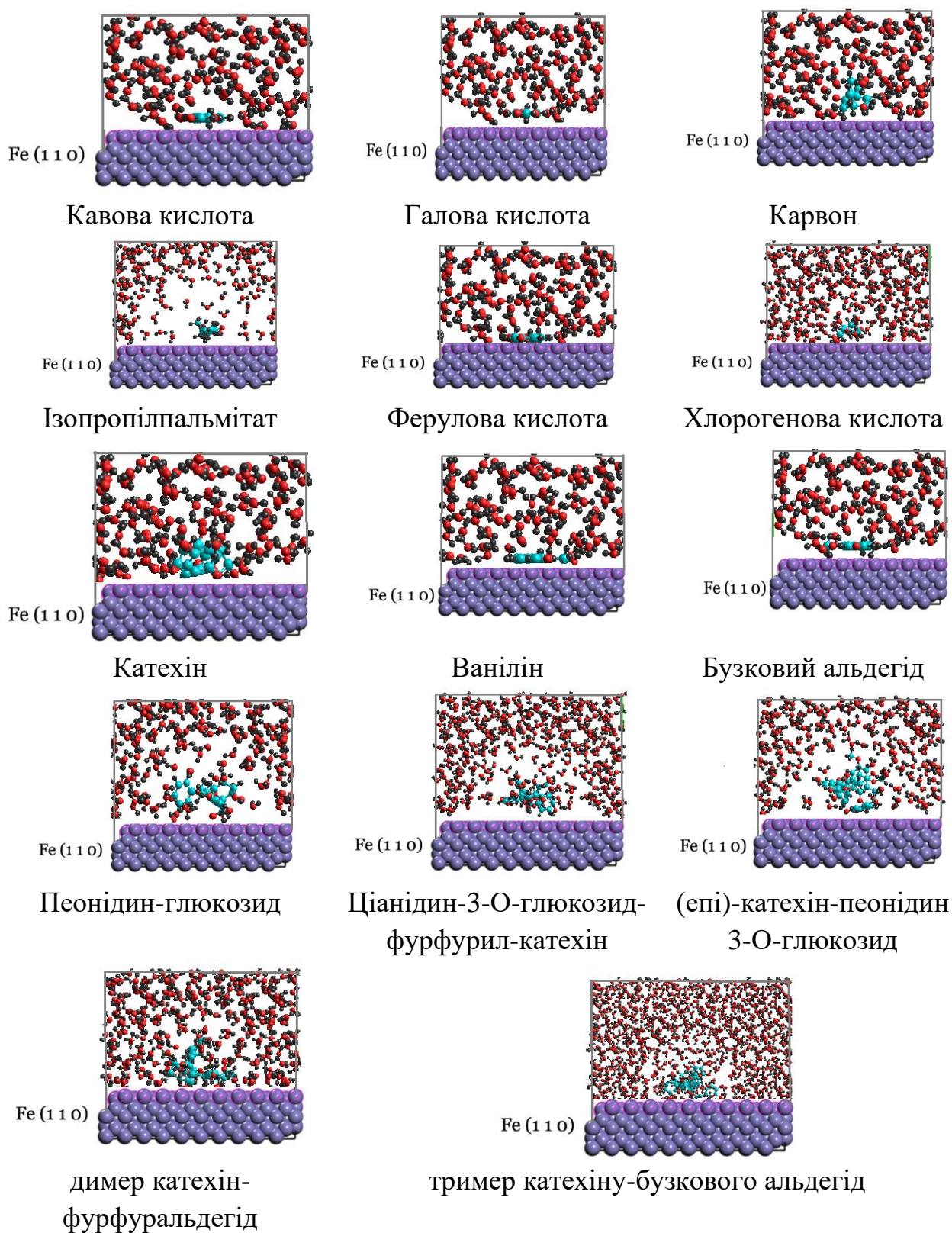


Рисунок 5.33 – Конфігурація рівноважної адсорбції сполук відносно Fe(110), що отримана методом молекулярної динаміки геометрії міжфазної взаємодії.

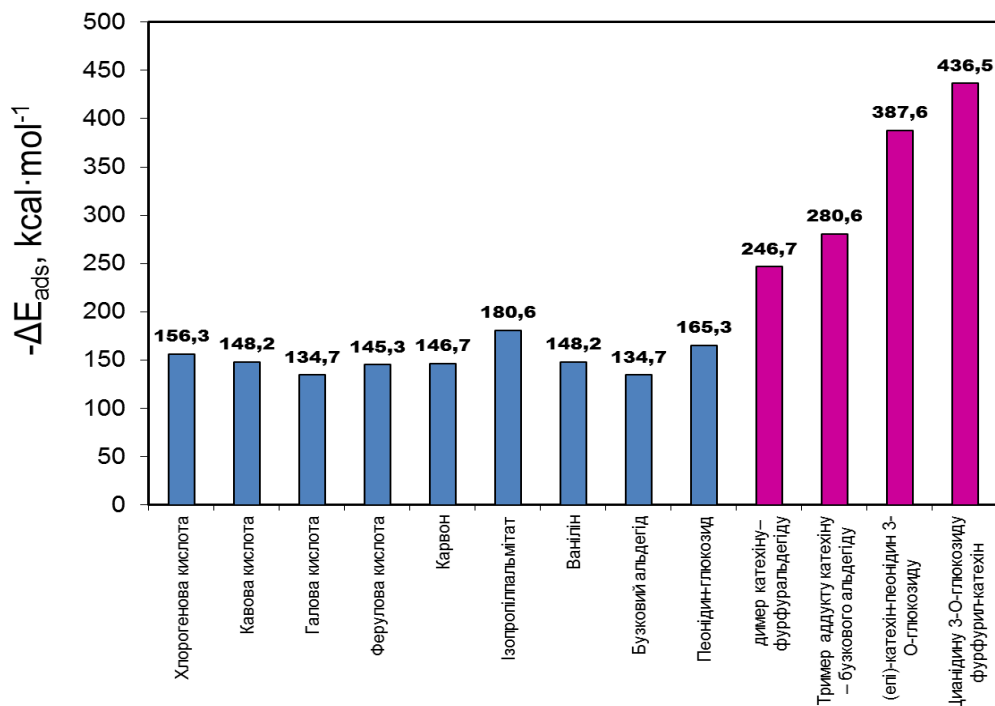


Рисунок 5.34 – Енергія адсорбції сполук відносно Fe(110)

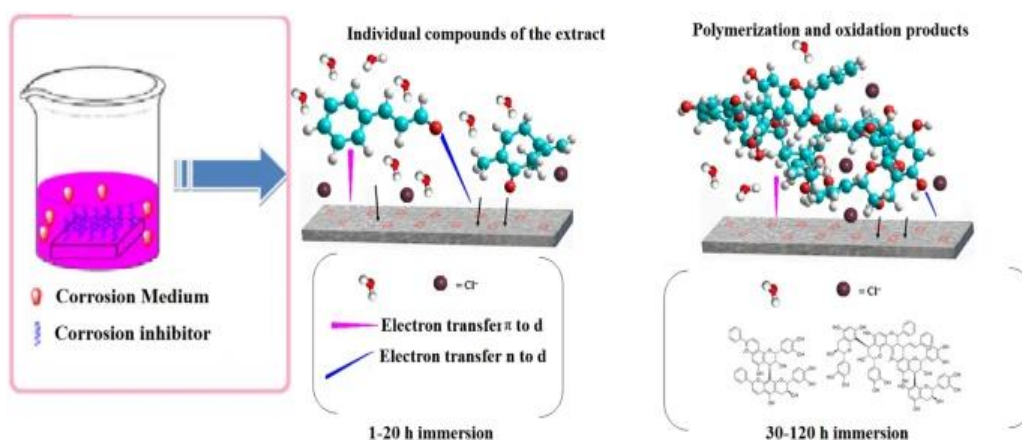


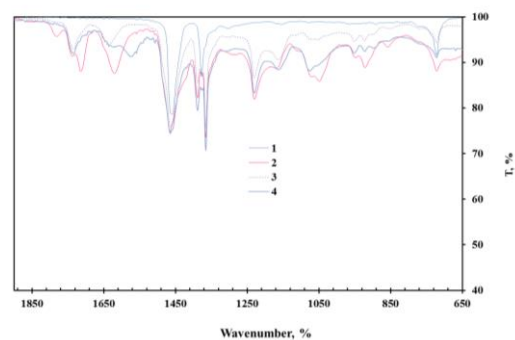
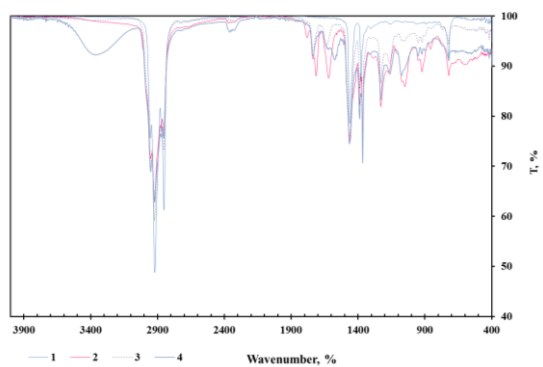
Рисунок 5.35 – Модель взаємодії індивідуальних сполук та продуктів хімічного перетворення із поверхнею металу

На основі розрахованих квантово-хімічних параметрів електронної структури флавонол-антоціанових та флавонол-альдегідних адуктів вперше встановлено, що поєднання в них реакційно здатних фрагментів, які просторово розташовані у різних площинах та збільшена кількість гідроксильних груп, підвищує їх адсорбційну активність, і як наслідок інгібуючу здатність.

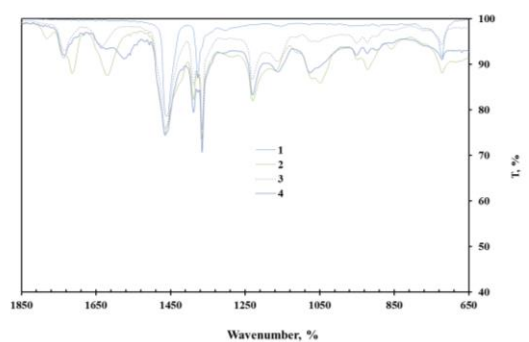
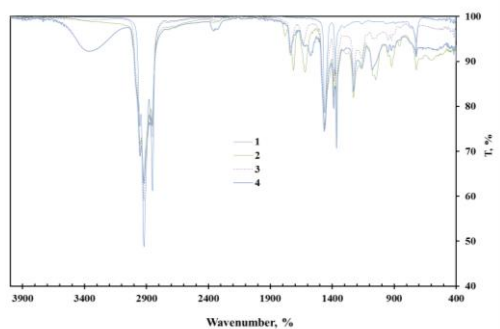
Таким чином, квантово-хімічними розрахунками підтверджена підвищена адсорбційна здатність утворених сполук та теоретично розрахована стійкість взаємодії з поверхнею металу порівняно з індивідуальними сполуками екстрактів, що вірогідно й обумовлює їх більш високі протикорозійні властивості, що узгоджується з проведеними гравіметричними та поляризаційними методами дослідження. Висока ефективність гальмування корозії сталі рослинними екстрактами у корозійно-агресивному водному середовищі є наслідком формування на поверхні металу захисної плівки сполуками рослинних екстрактів та продуктами їх хімічного перетворення. Отримані результати досліджень свідчать, що у водному середовищі закономірністю формування захисних плівок компонентами екстрактів плодово-ягідних культур є пролонгований процес формування продуктів реакції конденсації, а саме флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних адуктів в об'ємі розчину, із наступною їх адсорбцією, що як наслідок, викликає вторинне інгібування корозійного процесу й обумовлює проінгібуючий ефект рослинних екстрактів до 98%. На основі квантово-хімічно розрахованих параметрів електронної структури флавонол-антоціанових та флавонол-альдегідних адуктів вперше встановлено, що поєднання в них реакційно здатних фрагментів, що просторово розташовані у різних площинах зі збільшеною кількістю гідроксильних груп, підвищує їх адсорбційну активність, і як наслідок інгібуючу здатність. Встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, які формують бар'єрний адсорбційно-полімеризаційний шар на сталевій поверхні.

Для підтвердження перетворення рослинних екстрактів у нейтральному водному середовищі на прикладі суміші модельних сполук (катехін, мальвідин-3-О-глюкозид, ацетальдегід) експериментально підтверджено формування на поверхні металу захисної плівки, що частково складається із продуктів їх хімічного перетворення у нейтральному водному середовищі. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено суміш модельних сполук (спиртовий розчин), корозійно-агресивний водний розчин, що містив суміш модельних

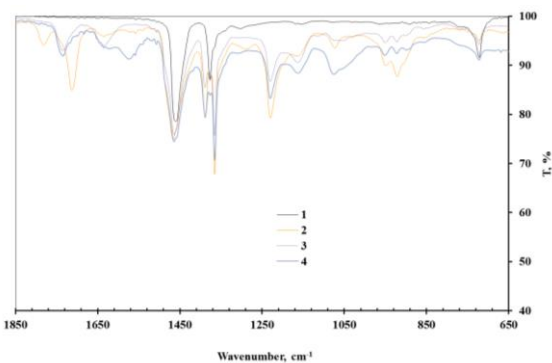
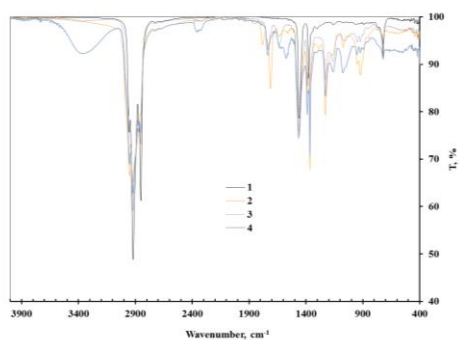
сполук (після 120 годин введення у розчин суміші сполук) та поверхню сталі, що експонувалась у ньому, а також поверхню зразка, що експонувалась протягом 120 годин у корозійно-агресивному водному розчині із досліджуваними екстрактами рослинної сировини (рис. 5.36). ІЧ-спектри досліджуваної суміші модельних сполук вказують на присутність піків, що є характерним для індивідуальних сполук антоціанів, флаван-3-олів (катехін) та альдегідів. Отримані ІЧ-спектри підтверджують присутність ароматичних груп зв'язки C=C і C-H при довжині хвилі 1639 см^{-1} та 642 см^{-1} , відповідно. Ідентифіковано зв'язки O-H та C-O груп, при 1075 та 1066 см^{-1} , що підтверджує наявність флаван-3-олів (катехіну). Смуга при $2830\text{--}2690\text{ см}^{-1}$, що має форму дублета характерна для альдегідів. З представлених даних також видно, що в суміші модельних сполук присутні алифатичні CH_3 -і CH_2 -групи (валентні коливання CH_3 - та CH_2 - груп). На ІЧ-спектрах поглинання водного розчину із сумішшю модельних сполук (після 120 годин експозиції) та ІЧ-спектри віддзеркалення з поверхні сталі, що експонувалась у ньому, подібно до розчину із екстрактами рослинної сировини спостерігається наявність типових піків при однакових довжинах хвиль, однак з різною інтенсивністю. Значне посилення інтенсивності коливань спостерігається в області $900\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Спостерігається інтенсивна смуга з максимумом поблизу 1515 см^{-1} , що відповідає коливанням каркаса ароматичного кільця. Наявні інтенсивні смуги поглинання, що характерні для C6-C3-C6 флавоноїдного скелета полімерних флаван-3-олів. Для ІЧ-спектрів флавоноїдів незаміщена карбонільна група флаванону має інтенсивний пік в діапазоні $1660\text{--}1690\text{ см}^{-1}$. Валентні коливання групи C=O флавонолів знаходяться в області $1637\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Валентні коливання подвійних зв'язків ідентифікуються у вигляді декількох інтенсивних смуг поглинання в області $1600\text{--}1470\text{ см}^{-1}$. Встановлені смуги, що лежать в діапазоні $1440\text{--}1625\text{ см}^{-1}$ значно залежать від наявності і кількості O-H груп, тому зміни в цій області спектра можуть бути значними і різнитись в залежності від досліджуваного зразка.



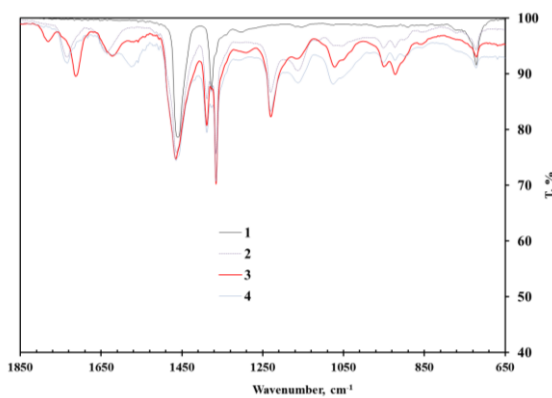
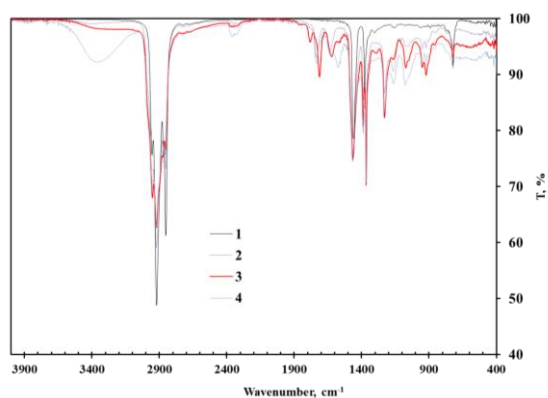
ЕЖА



ЕЖВ



ЕЖП



а

б

ЕЖТ

Рисунок 5.36 – ІЧ-спектри поглинання (а) спиртового розчину суміші модельних сполук (1), водного корозійно-агресивного розчину, що містив суміш модельних сполук після 72 годин (4) та ІЧ-спектри віддзеркалення від поверхні сталі Ст 3 експонованої 96 годин у цьому розчині (2) та корозивному розчині з екстрактом (3). Деталізована ділянка ІЧ-спектра у діапазоні 650...1850 cm^{-1} (б)

Аналіз ІЧ-спектрів показує значну подібність смуг між зразком сталі, що експонувався у водному розчині, що містив суміш модельних сполук (протягом 120 годин) та зразком, що експонувався у водному розчині із досліджуваними екстрактами. Можна виділити такі загальні структурні елементи як ароматичні кільця з різним ступенем заміщення ($800\text{--}000\text{ см}^{-1}$), вторинні спиртові гідроксили ($1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), фенольні гідроксили, карбонільні групи. Отриманні результати вказують на формування флавонол-антоціанових та флавонол-альдегідних адуктів. Методом РХ-МС (табл. 5.16) досліджено компонентний склад водного розчину, що містив суміш модельних сполук після 120 годин витримки. Підтверджено, що в процесі корозії у нейтральному водному середовищі суміш модельних сполук зазнає хімічного перетворення. Ідентифіковано дві групи сполук: флавонол-антоціанові та флавонол-альдегідні адукти. Перша група представлена мальвідин-3-О-глюкозид-8-етил-(епі)катехіном та мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехіном.

Таблиця 5.17 – Ідентифіковані сполуки методом РХ-МС у 0,5 М NaCl, що містив суміш модельних сполук і витриманий 120 годин.

R _t , хв	Сполука	[M] ⁺	m/z MS2	Відносний вміст, %
10.95	Мальвідин-3-О-глюкозид	493	331	5,9
11.45	(епі)катехін-мальвідин-3-О-глюкозид	781	619	2,8
14.51	Мальвідин-3-О-глюкозид-8-етил-(епі)катехін	809	647, 519	3,5
12.50	Мальвідин-3-О-глюкозид-фурфураль-катехін	1093	931, 803	4,3
14.31	(епі)катехін-(4.800)-(епі)катехін	965	549, 476	1,8
15.26	Мальвідин-3-О-глюкозид-альдегід	517	355	6,8
				25,1

Таким чином використовуючи комплекс електрохімічно-корозійних методів дослідження інгібувальної дії рослинних екстрактів, мікроскопічного та ІЧ-спектрального аналізу морфології та складу захисних шарів, та додаткових хромато-мас-спектрометричних методів аналізу корозивного розчину, в сукупності із теоретичними квантово-хімічними розрахунками

встановлено, що закономірністю формування на поверхні металу захисної плівки, є пролонгований процес хімічного часткового перетворення компонентів у об'ємі розчину, що обумовлює проінгібуючий ефект рослинних екстрактів, з максимальними захисними властивостями після 48–50 годин експонування металу в корозивному середовищі, що містить інгібітор.

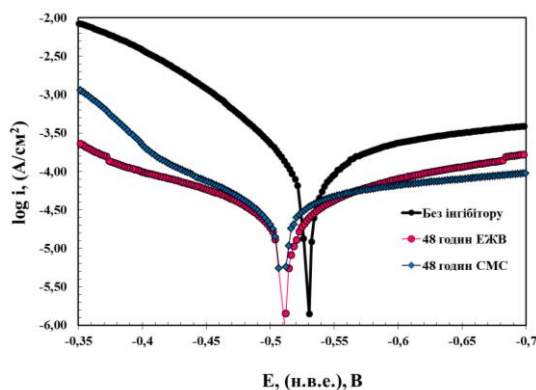


Рисунок 5.37 – Поляризаційні криві на сталі з поверхні сталі 20, що експонуванні протягом 48 годин у 0,5 М NaCl з ЕЖВ та сумішшю модельних сполук (катехін, мальвідин-3-О-глюкозид, ацетальдегід).

Додатково досліджена, корозійно-електрохімічна поведінка сталі у водному розчині із використанням суміші модельних сполук (СМС). Встановлено, що інгібуюча ефективність СМС, що визначена гравіметричним методом (30 діб, 3% NaCl) — 98,9 %, що свідчить про підвищені захисні властивості для модельної суміші відносно індивідуальних сполук. А відносно ЕЖВ проявляє типову ефективність впливу на парціальні катодну та анодну реакції (рис. 5.37). Встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, що формують адсорбційно-полімеризаційний шар із сталеву поверхнею, що знаходиться у нейтральному водному середовищі. Проінгібуючий ефект екстрактів у нейтральному водному середовищі, обумовлено хімічним перетворенням їх компонентів з формуванням продуктів реакції конденсації: флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних адуктів.

Висновки до розділу 5

1. Інгібітори забезпечують ефективний протикорозійний захист сталі у нейтральних водно-солевих розчинах різної мінералізації в інтервалі температур 20–50 °C ($Z = 96\text{--}99\%$), а також у потоці рідини ($Z = 75\text{--}80\%$) за нормальної та підвищеної температури (40-50 °C).

2. Електрохімічними дослідженнями встановлено, що екстракти є інгібіторами змішаного типу, що гальмують як анодну, так і катодну реакції корозійного процесу, а інгібування сталі відбувається внаслідок блокування сталеві поверхні хімічно адсорбованими сполуками, що формують бар'єрний адсорбційно-полімеризаційний шар.

3. Встановлено особливості механізму захисної дії рослинних екстрактів відносно корозії сталі у водному середовищі з урахуванням закономірностей впливу на парціальні електрохімічні анодну та катодну реакції корозійного процесу, кінетики формування захисної плівки, морфологічних параметрів та складу захисних плівок, хімічних процесів взаємодії/перетворення складових компонентів екстрактів. Встановлено, що закономірністю формування плівки є пролонгований процес хімічного перетворення компонентів на поверхні сталі та у об'ємі розчину, який обумовлює проінгібуючий ефект рослинних екстрактів.

4. Проінгібуючий ефект екстрактів у нейтральному водному середовищі переважно обумовлений переважно хімічним перетворенням їх компонентів з формуванням: флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних адуктів (28-44 %). На основі розрахованих квантово-хімічних параметрів електронної структури флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних адуктів встановлено, що поєднання в них реакційно здатних фрагментів, які просторово розташовані у різних площинах та збільшена кількість гідроксильних груп, підвищує їх адсорбційну активність, і як наслідок інгібуючу здатність.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях [314, 317, 324, 336, 338, 351, 366, 351]

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБКА ІНГІБІТОРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ТРИАЛКОКСИСИЛАНУ

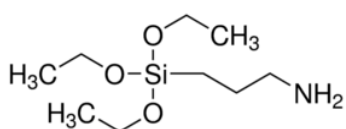
З урахуванням встановлених закономірностей протикорозійної дії рослинних екстрактів як інгібіторів корозії у корозійно-агресивних водних та повітряних середовищах. представляється можливість розробки комбінаційних інгібіторів на їх основі із вмістом додаткових компонентів, для підвищення інгібувальної дії у вище зазначених умовах. При всіх безсумнівних перевагах використання флагманів “зеленої хімії” — рослинних екстрактів, ефективність їх дії знижується при суттєвому збільшенні тривалості корозійного процесу, сформований бар'єрний шар під впливом різних чинників, стає менш стабільним. Екстракти продуктів перероблювання рослинної сировини забезпечують високий ступінь протикорозійного захисту протягом 21–50 доби прискорених корозійних випробувань при конденсації вологи і 60 діб в умовах водного середовища. Провідними науковими дослідженнями останніх років доведено, що подальшого збільшення ефективності захисту металів рослинними екстрактами можна очікувати від підвищення незворотності їх адсорбції й стабільності сформованої на металі плівки інгібітора. Більш того, обробка масиву літературних даних, вказує, що саме багатокomпонентний склад рослинних екстрактів, що містять природні органічні сполуки різних хімічних класів, обумовлює перспективність створення на їх основі комбінаційних складів. При цьому очікуваним є отримання керованого підвищення ефективності внаслідок прогнозованого механізму дії додаткових компонентів. Оскільки корозійний процес, як у нейтральному водному середовищі, так і в умовах атмосферної корозії контролюється дифузією кисню до поверхні металу, а механізм інгібувальної дії рослинних екстрактів адсорбційно-полімеризаційний, то доцільно і надалі підвищувати бар'єрні характеристики сформованих плівок.

Прогресивні технології у розробці нових ІК передбачають, перш за все створення інгібіторів, які здатні при адсорбції на поверхні металу формувати самоузгоджені нанорозмірні плівки, що забезпечують довготривалий протикорозійний захист та додаткового ефекту захисної “післядії”, а також збільшувати гідрофобні властивості адсорбційної плівки, що формується на поверхні. В останні роки в області боротьби з корозією розвиваються нові способи підвищення ефективності дії органічних сполук що використовують як індивідуальні ЛІАК, що засновані на сумісному використанні також екологічно чистих сполук, зокрема, кремнійорганічних сполук (органосиланів, силоксанів, силанів), що здатні до взаємодії з поверхнею металу з одночасною полімеризацією з утворенням силоксанових олігомерів. Індивідуальне використання цих сполук. З урахуванням вище зазначених тенденцій створення нових інгібіторів та закордонних досліджень, встановлено, що при сумісному використанні або при поетапній адсорбції органічних сполук і орґанофункціональних силанів на поверхні металу спостерігається формування плівки «полімерного типу» з високими протикорозійними властивостями. Відомо, що алкокси група орґанофункціональних силанів у присутності води/вологи та/або у присутності каталізаторів (спиртів, кислот) на поверхні металу схильна до гідролізу та утворення активної силанольної групи (Si-OH), яка надалі взаємодіє з гідроксильною групою на поверхні металу гідроксиди (Me-OH) утворюючи метал-силоксанові (Me-O-Si) ковалентні зв'язки так і між собою утворюючи силоксанові (Si-O-Si) ковалентні зв'язки.

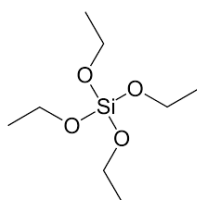
Вивчення можливості спільної дії силанів і летких та високомолекулярних сполук рослинних екстрактів як у корозійно-агресивних водних та повітряних середовищах є новим та не вивченим. У зв'язку з цим актуальним і практично важливим завданням для створення інгібіторів з високою ефективністю дії у різних корозійних середовищах. З огляду на те, що формування для летких інгібіторів атмосферної корозії захисної плівки відбувається із газової фази протягом деякого часу, доцільно вибрати такий

силан, який не тільки має необхідну леткість, але і не дуже швидко гідролізується парами води, що є на поверхні металу після адсорбції, оскільки передчасний гідроліз, може викликати його полімеризацію і знизити леткість, що не дасть змоги сформувати плівку саме на поверхні металу. Одночасно необхідним є підбір силану в умовах водних нейтральних середовищ, що матиме поступовий процес гідролізу і сумісно із компонентами екстракту буде ефективно діяти.

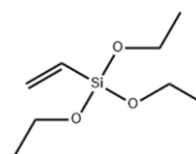
З урахуванням вище зазначених вимог обрано декілька представників сполук органофункціональних силанів та досліджено процес їх гідролізу у розчині та при формуванні поверхні сталі із газової фази (рис.6.1). Квантово-хімічні розрахунки показали близькі енергетичні параметри для обраних представників: 3-амінопропілтриетоксисилан (APTES), винілтриетоксисилан, тетраетоксисилан, циклопентосилоксан. Тому зацентувати увагу необхідно на швидкість процесу гідролізу та поліконденсації у розчині та із газової фази. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено швидкість процесу гідролізу та поліконденсації. Встановлено, що швидкість процесу гідролізу та поліконденсації зменшувалась у напрямку TEOS (12 годин) > APTES (24 години) > VS (48–50 години). Попередні дослідження показали, що цим умовам відповідає триетоксисилани, а саме 3-амінопропілтриетоксисилан ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), гідроліз якого відбувається за 24 години, що узгоджується із результатами із літературних даних. Розроблено комбінаційні суміші інгібіторів корозії на основі екстрактів рослинної сировини КІ-ЕЖВ, КІ-ЕЖА, КІ-ЕЖП, КІ-ЕЖТ.



3-амінопропілтриетоксисилан



Тетраетоксисилан



Винілтриетоксисилан

Рисунок 6.1 – Хімічні структури силанів.

Індивідуально 3-амінопропілтриетоксисилану не забезпечує ефективну інгібуючу дію в умовах періодичної конденсації вологи при формуванні захисної плівки із парової фази та у водних середовищах як контактний інгібітор, ступінь захисту складає 4–6 % в залежності від концентрації. З метою підвищення протикорозійних властивостей рослинних екстрактів розроблено комбінаційні суміші із вмістом 3-амінопропілтриетоксисилану 1–3 мас. % та екстракту.

6.1 Інгибування корозії сталі у водних системах комбінаційними сумішами на основі природних органічних сполук та органосилану

В розділі представлені дослідження оцінки інгібувальної ефективності комбінаційних інгібіторів у корозійно-агресивному водному середовищі. Для з'ясування механізму захисної дії комбінаційних інгібіторів на основі рослинних екстрактів при корозії металів у водних розчинах та встановити причини синергетичного підвищення інгібувальної дії необхідно з'ясувати вплив цих комбінаційних складів ІК на корозійну та електрохімічну поведінку металів у водних середовищах (модельних розчинах водних систем), провести аналіз морфології поверхні, визначити структуру та склад сформованих захисних плівок.

6.1.1 Корозійно-електрохімічної поведінка сталі при використанні інгібіторних композицій у нейтральних водних середовищах

Електрохімічним методом визначення швидкості корозії металу за поляризаційним опором проведена оцінка інгібувальної дії комбінаційних інгібіторів на основі рослинних екстрактів у корозійних середовищах із різною мінералізацією (рис. 6.2, 6.3). Ефективність інгибування для досліджуваних комбінаційних інгібіторів закономірно збільшується відносно до ефективності індивідуальних екстрактів.

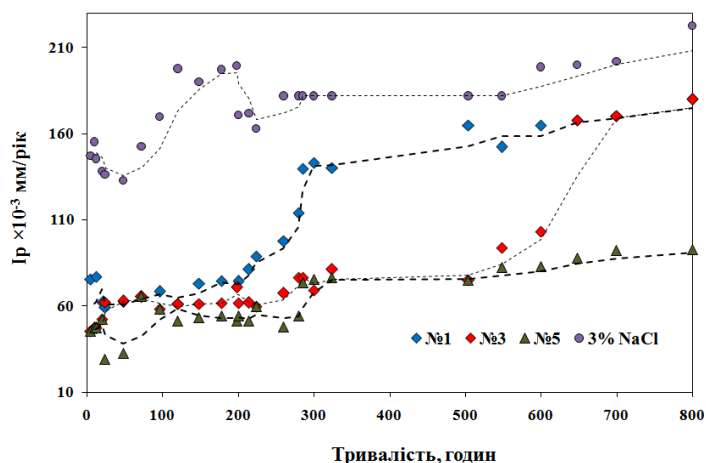
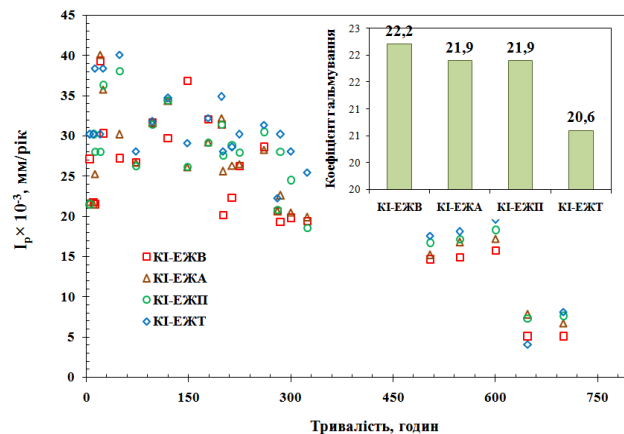
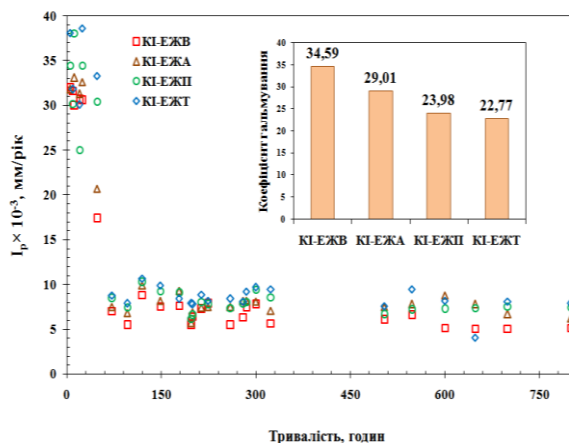


Рисунок 6.2 – Залежність миттєвого значення швидкості корозії від експозиції сталі 20 у модельних розчинах та 3% NaCl без інгібітору.

Слід відмітити, що при використанні комбінаційних інгібіторів низькі значення швидкості корозії зафіксовані навіть при збільшенні тривалості корозійних випробувань до 800 годин. Розраховані значення коефіцієнтів гальмування для досліджуваних комбінаційних інгібіторів (КІ-ЕЖВ, КІ-ЕЖА, КІ-ЕЖП, КІ-ЕЖТ) після 800 годин випробувань становлять у розчині № 5 37,2, 9,0, 22,11 та 21,2 відповідно. Розраховані значення коефіцієнтів гальмування у водно-сольового розчині №1 для досліджуваних комбінаційних інгібіторів після 800 годин випробувань становлять складають 34,5, 29,01, 23,9 та 22,7. Розраховані значення коефіцієнтів гальмування у модельному розчині №3 для досліджуваних комбінаційних інгібіторів після 800 годин випробувань становлять складають 22,2, 21,9 21,93 та 20,6 відповідно. Результати визначення наявності ефекту синергізму при гальмуванні швидкості корозії комбінаційними інгібіторами у досліджуваних водний нейтральних сумішах представлені на рис. 6.4. Величини коефіцієнтів гальмування композицій $\gamma_{\text{сум}}$ виявляються значно більшими добутками коефіцієнтів гальмування складових сполук, а саме екстракту та 3-амінопропілтриетоксисилану.

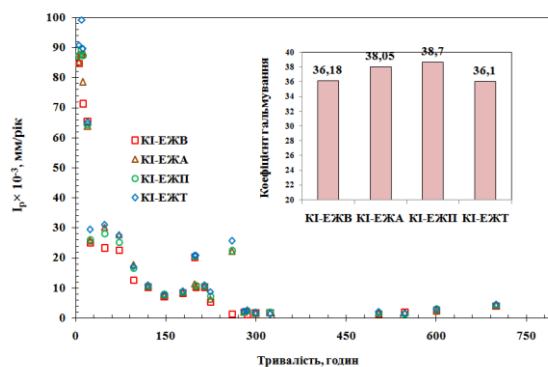
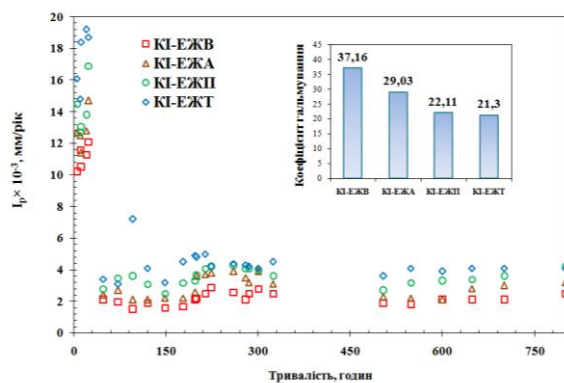


Масова концентрація, мг/дм ³ , компонента				
NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂
243,0	25,0	192,0	8,0	5,0

Водно-сольовий розчин № 1

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

Водно-сольовий розчин № 3



0,5 М NaCl

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

Водно-сольовий розчин № 5

Рисунок 6.3 – Залежність миттєвого значення швидкості корозії від експозиції сталі 20 (τ, год.) у водно-сольовому розчині № 1, 3, 5 та 0,5 М NaCl з додаванням 0,3 мл/л комбінаційних інгібіторів.

Останнє свідчить про взаємне посилення інгібувальної дії силану (синергізм), величина якого оцінена за допомогою коефіцієнту синергізму K_c [384-385]. Тобто отримані результати вказують, що розроблені інгібітори корозії є синергетичними сумішами. Додатково проведено гравіметричні дослідження інгібувальної дії при різних концентраціях (0,1–0,3 мл/л).

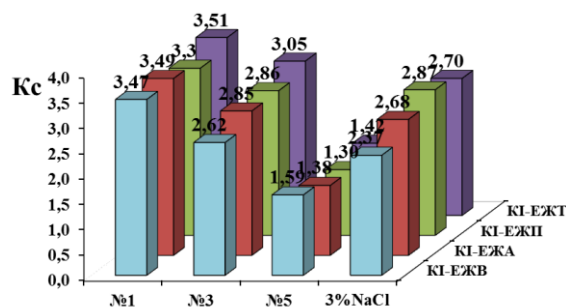


Рисунок 6.4 – Розрахований коефіцієнт синергізму (K_c) [384-385] за результатами миттєвого значення швидкості корозії у модельних водно-сольових розчинах з додаванням 0,3 мл/л комбінаційних інгібіторів після 800 годин корозійних випробувань.

Аналіз результатів масометричних досліджень (рис. 6.5) свідчать, що комбінаційні інгібітори забезпечують більш високий рівень корозійного захисту сталі порівняно із індивідуальними рослинними екстрактами у досліджуваному 3 % NaCl при збільшеному терміні корозійних випробувань до 560 годин та при більш низьких значеннях концентрацій. При дослідженні часового інтервалу, що можна віднести до кінетики формування захисної плівки (24–72 години) спостерігається постове збільшення протикорозійної ефективності зі збільшенням часу формування плівки, що прийнято відносити до періоду формування захисного шару. Найбільший ступінь захисту сталі у модельних розчинах і в розчині 0,5 М NaCl забезпечує комбінаційний KI-EЖВ. При обробці результатів корозійних досліджень встановлено, що інгібуюча ефективність комбінаційних інгібіторів порівняно з рослинними екстрактами підвищується при більш низьких концентраціях. Порівняння інгібувальної дії інгібіторів свідчить, що комбінаційні суміші у середовищі 0,5 М NaCl при концентрації 0,3 мл/л забезпечують ступінь захисту від корозії в межах 98–99 % протягом всього періоду корозійних випробувань (560 годин) (рис. 6.5). При більш низьких концентраціях ефективність також залишається на досить високому рівні і залежить від тривалості корозійних випробувань.

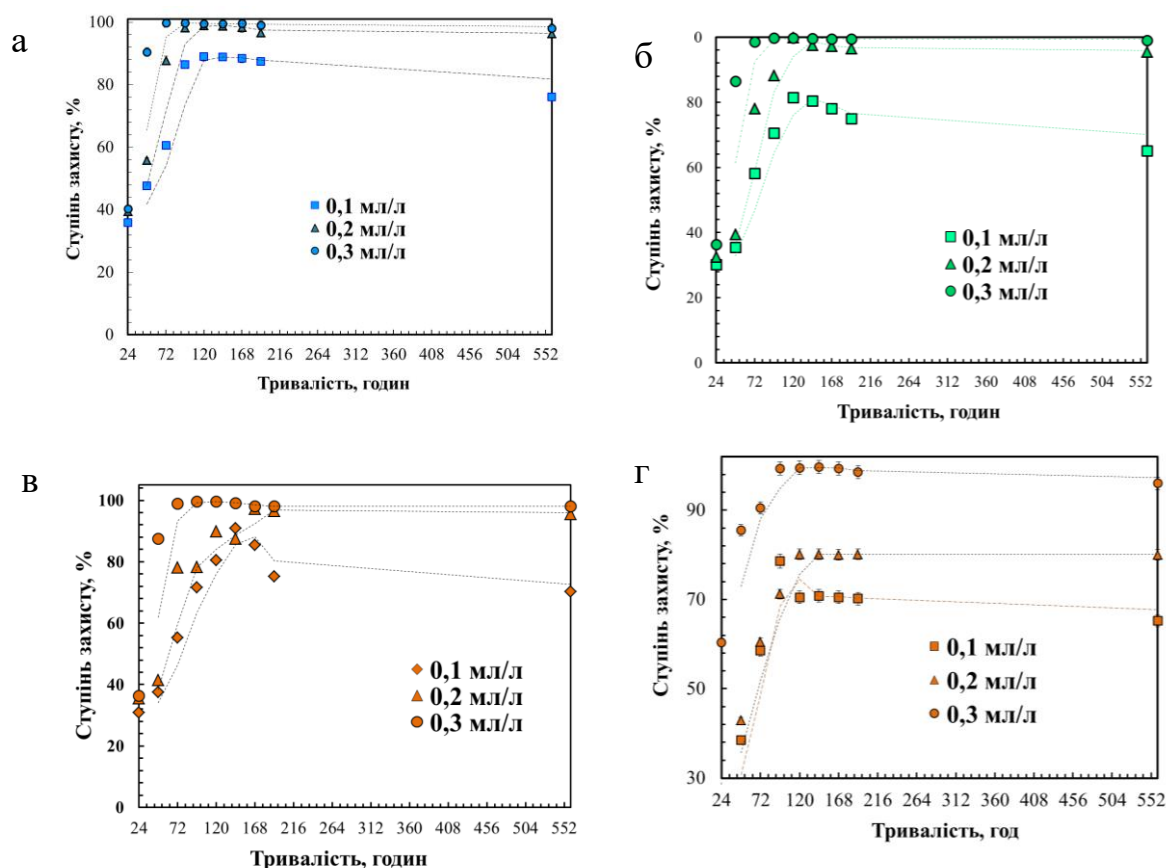


Рисунок 6.5 – Залежність ефективності інгібування комбінаційного інгібітору на основі ЕЖВ (а), ЕЖА (б), ЕЖП (в), ЕЖТ (г) (Ступінь захисту, %) від і часу експозиції (тривалість, годин) сталі 3 в розчині 0,5 М NaCl за різної концентрації.

Дослідження впливу комбінаційних інгібіторів у середовищі 3 % NaCl показали, що інгібуюча ефективність їх є не суттєво нижчою при збільшенні періоду протикорозійних випробувань до 240–560 годин, а ступінь захисту від корозії знаходиться в межах 95–99 %. Дослідження кінетики процесу формування захисної плівки методом поляризаційного опору (рис. 6.6) свідчать, що зростання інгібуючих властивостей має аналогічний характер зміни ефективності від часу експозиції/тривалості корозійних випробувань, що отримано результатами гравіметричних досліджень. При збільшенні часу витримки давачів у корозивному середовищі, що містить розроблені комбінаційні інгібітори корозії значення поляризаційного опору поступово підвищувалось і набувають відносно постійного значення після 120 годин

корозійних випробувань. При використанні досліджуваних комбінаційних інгібіторів значення поляризаційного опору у 0,5 М NaCl, що містив 0,3 мл/л інгібіторів повільно зростає і стає стабільними після 96 годин занурення (17–35 кОм) і надалі залишалася на постійно високому значенні до 560 годин випробувань. Отримані результати узгоджуються з результатами гравіметричних досліджень, що підтверджують стабільну ефективність інгібування корозійного процесу вже після 96 годин тривалості досліджень. Тому на основі гравіметричних та поляризаційних досліджень можна стверджувати, що швидкість корозії, та як наслідок ступінь захисту в досліджених інгібованих розчинах визначається часом формування плівки та тривалістю корозійних випробувань. Оцінку протикорозійних властивостей комбінаційних інгібіторів здійснювали гравіметричним методом за температур 30–55 °С. Встановлено, що ступінь захисту в досліджуваному розчині підвищується (рис. 6.7 а, б) порівняно з індивідуальними екстрактами. Збільшення температури від 30 до 40 °С суттєво не знижує ступінь захисту при концентрації 0,2–0,3 мл/л. Проведено дослідження електрохімічної поведінки сталі при використанні комбінаційних інгібіторів на основі екстрактів рослинної сировини в модельних нейтральних водно-сольових середовищах (рис. 6.8).

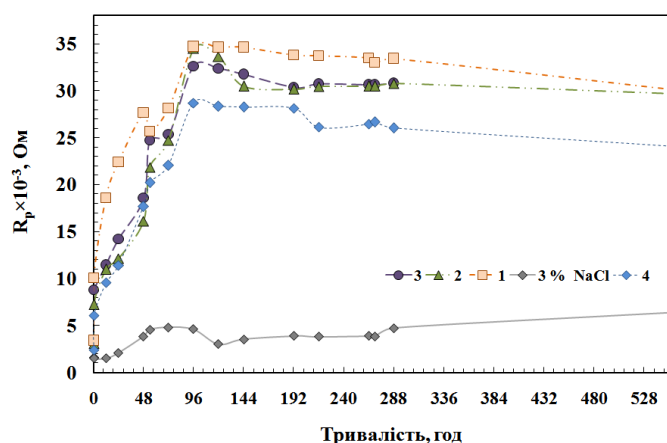


Рисунок 6.6 – Залежність миттєвого значення поляризаційного опору від експозиції сталі 3 (τ, год.) в розчині 0,5 М NaCl з 0,3 мл/л комбінаційних інгібіторів: 1–КІ-ЕЖВ; 2–КІ-ЕЖА; 3–КІ-ЕЖП; 4–ЕЖТ.

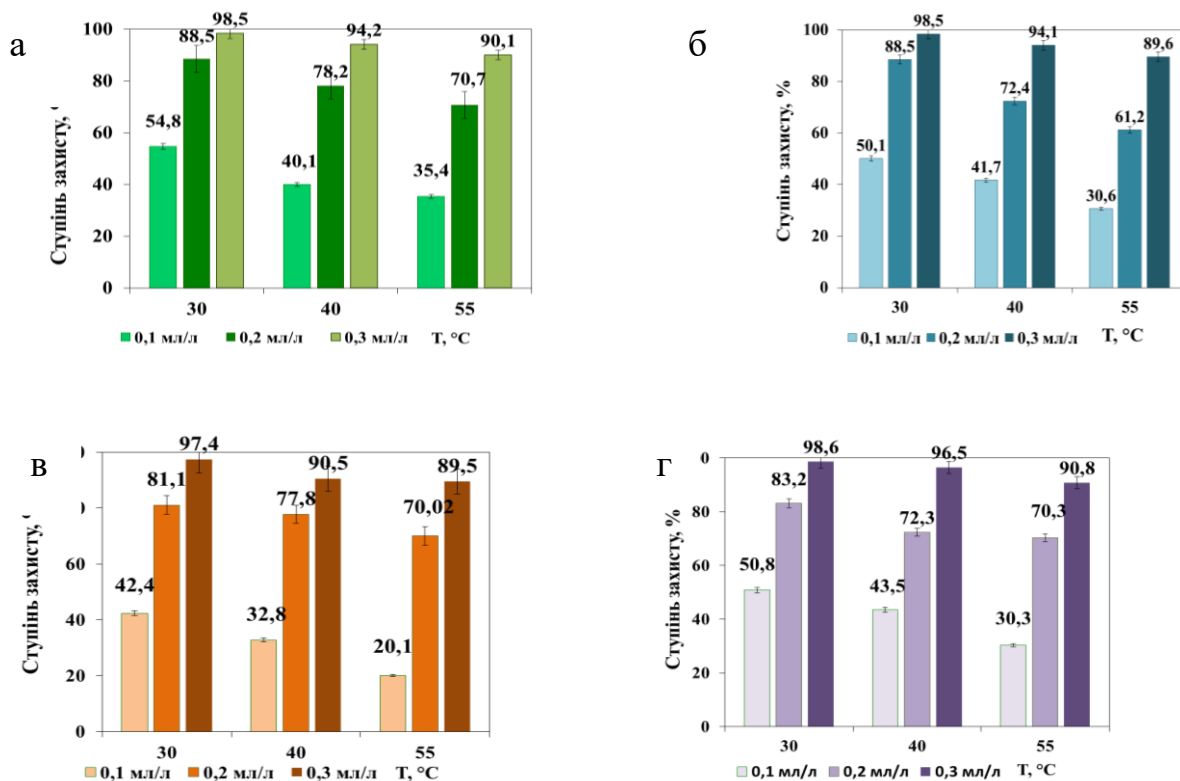
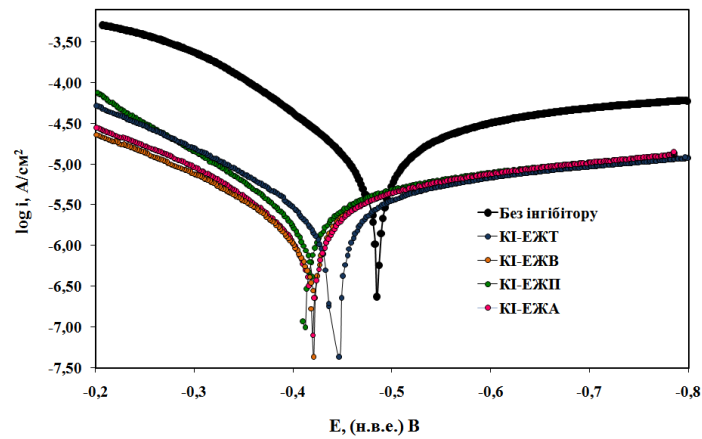
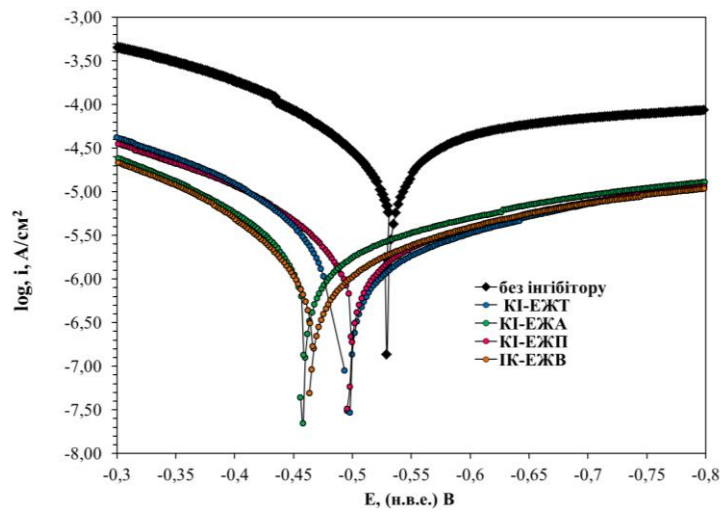


Рисунок 6.7 – Залежність ефективності інгібування (Ступінь захисту, %) комбінаційних інгібіторів: а – KI-EJB; б – KI-EJA; в – KI-EJP; г – KI-EJP, від температури (Т, °C) сталі Ст 3 в розчині 0,5 М NaCl за різної концентрації.

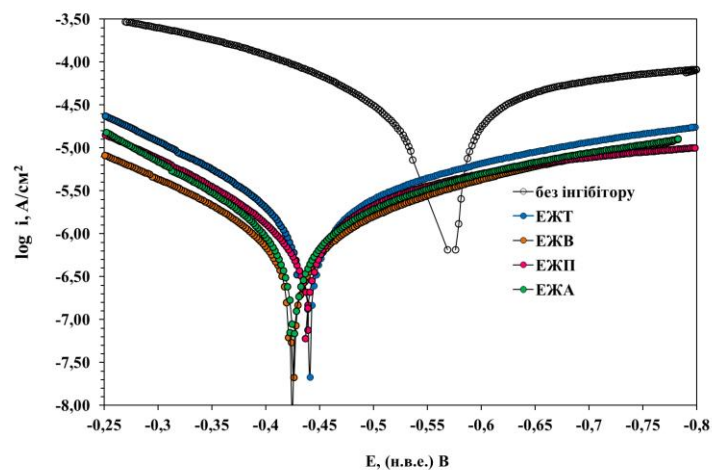
Інгібування корозії сталі в нейтральних водно-сольових середовищах (№ 1, 5, 3) комбінаційними інгібіторами вказує на гальмування анодної та катодної реакції корозійного процесу, що призводить до зменшення густини граничного дифузійного струму та як наслідок струми корозії при цьому зменшуються. При дослідженні впливу комбінаційних інгібіторів на електрохімічну поведінку сталі, а саме на парціальні реакції корозійного процесу спостерігається більш суттєвий вплив на кінетику електродних процесів на сталі порівняно із застосуванням індивідуальних рослинних екстрактів. Нахили катодних і анодних кривих у присутності комбінаційних інгібіторів не змінюються, а потенціали вільної корозії металів зміщується в більш позитивному напрямку.



Водно-сольовий розчин №1



Водно-сольовий розчин №3



Водно-сольовий розчин №5

Рисунок 6.8 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі у водно-сольових розчинах без інгібітору корозії та при використанні комбінаційних інгібіторів на основі екстрактів рослинної сировини (після витримки у розчині протягом 96 годин, $C=0,3$ мл/л).

Таблиця 6.1 – Параметри поляризаційних кривих на сталі 20 в нейтральних водно-сольових розчинах при використанні комбінаційних інгібіторів (після витримки у розчині протягом 96 годин).

Система	Коефіцієнт гальмування, γ		Поляризація при $i = 1,9 \times 10^{-5}$ А/см ²		Потенціал корозії $E_{кор}$	Струм корозії $I_{кор}$, А/см ² $\times 10^{-5}$
	Анодного процесу при $E = -0,400$ В	Катодного процесу при $E = -0,755$ В	ΔE	$-\Delta E$		
водно-сольовому розчин № 1						
Без інгібітору	-	-	-	-	-0,430	2,00
КІ-ЕЖВ	9,56	4,53	0,11	-0,15	-0,350	0,28
КІ-ЕЖА	6,41	4,53	0,10	-0,15	-0,361	0,31
КІ-ЕЖП	9,12	4,53	0,10	-0,15	-0,385	0,34
КІ-ЕЖТ	8,45	4,53	0,10	-0,15	-0,379	0,35
водно-сольовому розчин № 3						
Без інгібітору	-	-	-0,503	-	-	2,68
ЕЖВ	3,54	8,44	-0,442	0,11	0,16	0,13
ЕЖА	3,16	8,25	-0,438	0,11	0,16	0,23
ЕЖП	4,25	8,07	-0,480	0,11	0,15	0,14
ЕЖТ	3,87	8,01	-0,471	0,11	0,15	0,15
водно-сольовому розчин № 5						
Без інгібітору	-	-	-	-	-0,510	2,45
ЕЖВ	10,81	9,67	0,11	0,15	-0,390	0,08
ЕЖА	9,06	6,77	0,11	0,14	-0,394	0,11
ЕЖП	6,44	5,94	0,11	0,14	-0,392	0,14
ЕЖТ	5,60	4,74	0,10	0,14	-0,404	0,20

Розроблені комбінаційні інгібітори переважно є інгібіторами катодно-анодного типу де за рахунок формування адсорбційної плівки відбувається блокування доступу кисню до поверхні металу та ефективного гальмування анодного процесу розчинення металу, що в цілому призводить до суттєвого зменшення корозійного процесу. При вивченні електрохімічної поведінки сталі в модельному розчині №1 при використанні всіх досліджуваних комбінаційних інгібіторів корозії розрахований потенціал корозії ($E_{кор.}$) ушляхетнюється, але порівняно із рослинними екстрактами знаходиться в тому ж діапазоні, однак струми корозії при цьому суттєво зменшуються (до 0,28–0,35 А/см² $\times 10^{-5}$), а розрахований коефіцієнт гальмування швидкості

корозії для КІ-ЕЖВ, КІ-ЕЖА, КІ-ЕЖП, КІ-ЕЖТ складає 7,25, 6,12, 5,8 та 5,96, відповідно. Комбінаційні інгібітори виявляють властивості інгібітора змішаної дії: спостерігається збільшення анодної та катодної поляризації та більш суттєве збільшення коефіцієнтів гальмування (табл. 6.1). При цьому катодні поляризаційні криві мають типову закономірність та близькі значення густини дифузійного струму, про що свідчить майже накладання кривих вольтамперограм та близькі значення коефіцієнтів гальмування γ_k катодного процесу ($\gamma_k = 4,53$). Вірогідно структура, щільність (бар'єрні властивості) сформованої плівки комбінаційними інгібіторами є типовою, що обумовлює однакову бар'єрну характеристику для дифузії кисню з водного розчину та його відновлення на поверхні електрода.

В модельному розчині № 3 відносно сталі комбінаційні інгібітори теж виявляють властивості інгібітора змішаної анодно-катодної дії: спостерігається збільшення анодної та катодної поляризації та більш суттєве збільшення коефіцієнт гальмування, γ_a та γ_k (рис. 6.9, табл. 6.1). Порівняно із неінгібованим розчином струми корозії при цьому зменшуються з 10^{-4} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ до 10^{-5} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Значення граничного дифузійного струму (при $E = -0,75$ В) відносно рослинних екстрактів суттєво зменшується для КІ-ЕЖВ, КІ-ЕЖА, КІ-ЕЖП, КІ-ЕЖТ, а значення коефіцієнтів гальмування γ_k збільшується у 8,44, 8,25, 8,07 та 8,01 раз, відповідно. Це пов'язано із формуванням на поверхні металу захисної плівки, що є бар'єром для протікання процесу відновлення кисню на поверхні сталі. Значення густини граничного дифузійного струму без використання інгібіторів дорівнює $7,92 \times 10^{-5}$ А/см². Використання комбінаційних інгібіторів, в цілому призводить до зменшення густини струму корозії ($I_{\text{кор,}}$) для досліджуваних сумішей у 22,15, 12,42, 19,84 та 19,98 раз для ІК-ЕЖВ, ІК-ЕЖА, ІК-ЕЖП та ІК-ЕЖТ, відповідно.

Проведено дослідження електрохімічної поведінки сталі при використанні комбінаційних інгібіторів в нейтральному водно-сольовому середовищі №5. Після 96 годин витримки електродів у розчині № 5, що містив комбінаційні інгібітори відбувається суттєвий вплив на кінетику

протікання обох парціальних реакції корозійного процесу. В модельному розчині №5 комбінаційні інгібітори, аналогічно до розчину № 1 та № 3, виявляють властивості інгібіторів змішаної дії: спостерігається збільшення анодної та катодної поляризації та суттєве збільшення коефіцієнт гальмування γ_a та γ_k обох парціальних електрохімічних реакції (рис. 6.9 табл. 6.1). Сформовані плівки на поверхні сталі ще більш ефективно знижують значення густини струму на катодних поляризаційних кривих в кінетичній області так області граничних дифузійних струмів. Це пов'язано із формуванням на поверхні металу захисної плівки, що є бар'єром для протікання процесу відновлення кисню. При використанні комбінаційних інгібіторів корозії катодні поляризаційні криві мають типову закономірність та близькі значення густини дифузійного струму. Коефіцієнт гальмування значень граничного дифузійного струму варіюється в діапазоні від 4,74 до 9,67 раз і варіюється в залежності від комбінаційного інгібітора. Використання комбінаційного інгібітора призводить також і до більшого гальмування анодного процесу (табл. 6.3). При порівняльному аналізі впливу комбінаційних інгібіторів на електрохімічну поведінку сталі слід зазначити, що комбінаційний інгібітор на основі ЕЖВ в більшій мірі порівняно з іншими гальмує парціальні реакції корозійного процесу, що в цілому призводить до зменшення густини струму корозії ($I_{кор}$) від 2,45 до $0,08 \times 10^{-5}$ А/см², що призводить до гальмування корозійного процесу в 30,3 рази. Комбінаційні інгібітори на основі ЕЖА та ЕЖП впливають на обидві парціальні реакції корозійного процесу і відбувається гальмування корозійного процесу у 20,65 рази. За результатами досліджень електрохімічної поведінки сталі при використанні комбінаційних інгібіторів в нейтральному водно-сольовому середовищі № 5 ефективність гальмування парціальних реакції корозійного процесу та густини струму корозії ($I_{кор}$) зменшується у напрямку КІ-ЕЖВ > КІ-ЕЖА > КІ-ЕЖП > КІ-ЕЖТ. Використання індивідуально 3 % розчину 3-амінопропілтриетоксисиланом

практично не призводить до гальмування катодної та анодної реакції корозійного процесу сталі після 96 годин експозиції у розчині (рис. 6.9).

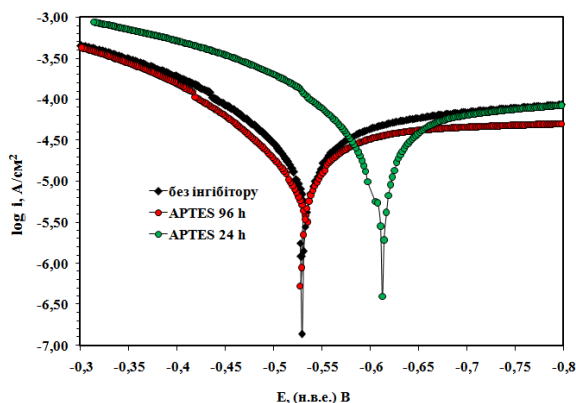


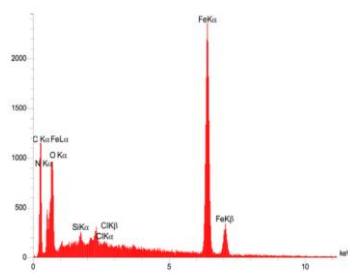
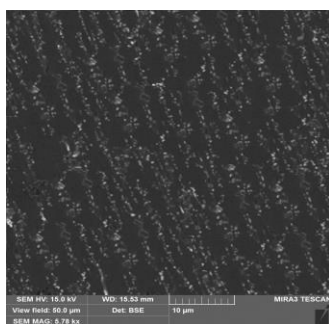
Рисунок 6.9 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 20 у водно-сольовому розчині № 3 без інгібітору корозії та при використанні 3% розчину 3-амінопропілтриетоксисилану (96 годин).

Підсумовуючи результати електрохімічних вимірювань показують, що досліджені комбінаційні багатофункціональні суміші у нейтральних водних середовищах є інгібіторами корозії змішаного типу, які гальмують як катодну, так і анодну реакцію корозії сталі й більшою мірою впливають на катодний процес. Це свідчить, про збільшення саме ефекту блокування поверхні сталі в механізмі захисної дії комбінаційних інгібіторів, що обумовлено формуванням більш щільної адсорбційно-полімеризаційної плівки. Тобто очевидно, що синергетичний ефект інгібувальної дії обумовлено бар'єрними характеристиками плівки, що призводить до більш інтенсивного гальмування катодного корозійного процесу комбінаційних сумішей.

6.1.2 Дослідження захисних шарів та механізму формування з водних розчинів на поверхні сталі інгібіторними композиціями

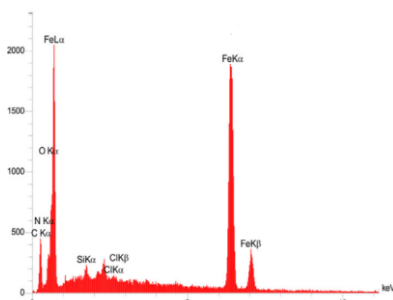
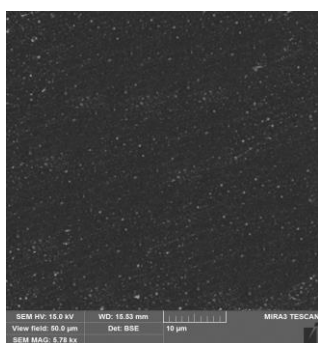
Подальші дослідження були спрямовані на аналіз зв'язку між синергізмом та взаємним посиленням адсорбції компонентів сумішевого інгібітора. Для більш обґрунтованого вивчення та встановлення механізму

синергетичної дії комбінаційних сумішей доцільним є вивчення структурних характеристик, кінетики формування та складу захисних плівок утворених на поверхні сталі у водному середовищі. Методом СЕМ (рис. 6.11–6.13) досліджено формування захисної плівки на поверхні сталі. Встановлено, що морфологія та склад плівки залежать від часу її формування (рис. 6.11). Зразки, що занурені в корозивний розчин протягом 24 годин із комбінаційними інгібіторами мають гладку, однорідну поверхню, що за зовнішнім виглядом має близьку морфологію та структуру до тих, що утворюються при використанні індивідуальних екстрактів (темна основа). Можна припустити, що основу сформованого шару складають хемосорбовані молекули рослинного екстракту/сполук їх хімічного перетворення — темна основа та частково продукти їх кополімеризації з органосиланом. Зверху основного шару відбувається адсорбція молекул силану — адсорбований органосилановий повздовжній верхній шар (світлий) (далі детально буде досліджено методом ІЧ-спектроскопії). При збільшенні тривалості часу формування плівки від 24 до 48 годин чітко видно зміну у морфології поверхні зразків. Плівка при більшому наближенні має більш суцільну, гладку та щільну морфологію (рис. 6.12). Для одного зі зразків при наближенні до 200 нм видно, що сформована плівка є доволі суцільною. На рисунку 6.13 представлено АСМ поверхні плівок після 48 годин формування комбінаційними сумішами у водному розчині. Результати АСМ після 48 годин формування, свідчать, що товщина сформованих плівок знаходиться в діапазоні 600 – 900 нм, шорсткість поверхні знижується. Після формування плівки протягом 48 годин поверхня плівки згладжується (рис. 6.13). Після формування плівки протягом 48 годин поверхня плівки згладжується (рис. 6.13). Середньоквадратична шорсткість (R_z) поверхні зменшується і варіюється від 473 до 383 нм (рис. 6.13).



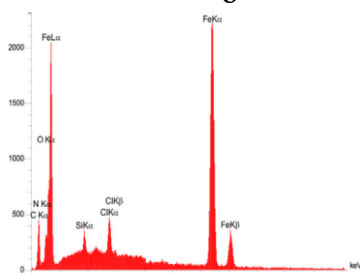
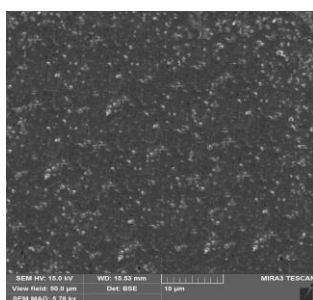
Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	14,41
O	30,2
Si	2,1
Fe	53,29

а



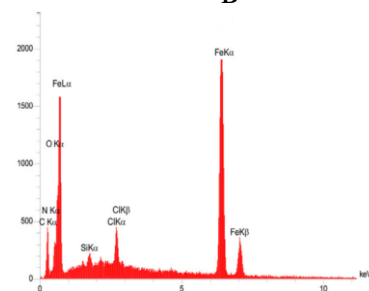
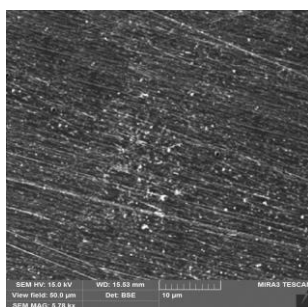
Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	15,36
O	32,3
Si	1,91
Fe	50,53

б



Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	12,89
O	31,9
Si	2,08
Fe	53,13

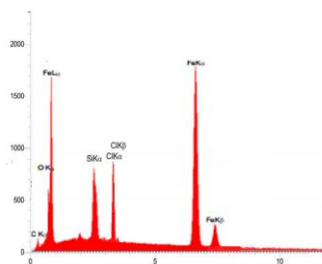
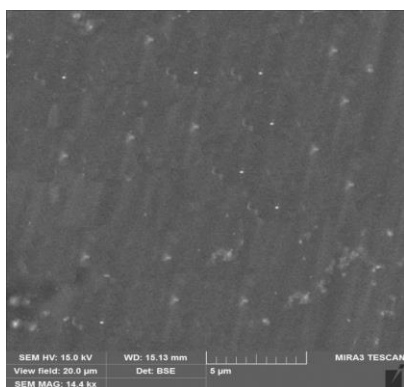
в



Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	13,88
O	30,27
Si	1,5
Fe	54,35

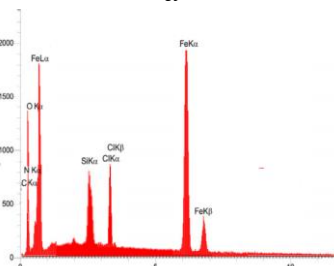
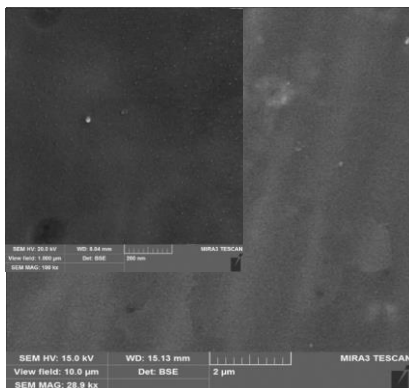
г

Рисунок 6.11 – СЕМ-зображення поверхні сталі 3 та SEM-EDX точкового спектра після 24 годин формування плівки комбінаційними сумішами: а–КІК-ЕЖВ, б–КЕК-ЕЖА, в–КІК-ЕЖП, г–КІК-ЕЖТ у 0,5 М NaCl.



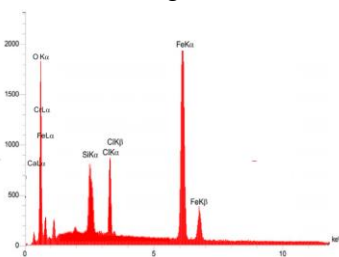
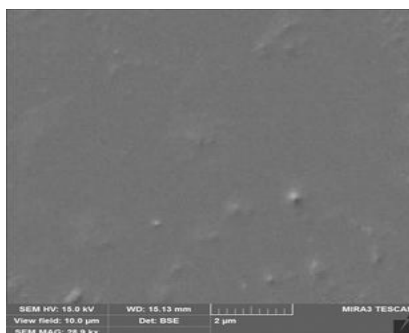
Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	15,41
O	30,2
Si	6,1
Fe	48,29

а



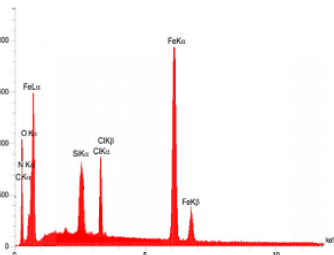
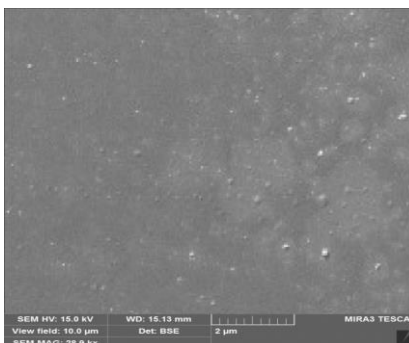
Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	15,23
O	29,7
Si	5,9
Fe	49,17

б



Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	15,42
O	30,8
Si	5,7
Fe	48,08

в



Кількісні результати	
Елемент	wt. %
C	15,02
O	29,9
Si	5,7
Fe	49,38

г

Рисунок 6.12 – СЕМ-зображення поверхні сталі 3 та SEM-EDX точкового спектра після 48 годин формування плівки комбінаційними сумішами: а–КІК-ЕЖВ, б–КЕК-ЕЖА, в–КІК-ЕЖП, г–КІК-ЕЖТ у 0,5 М NaCl.

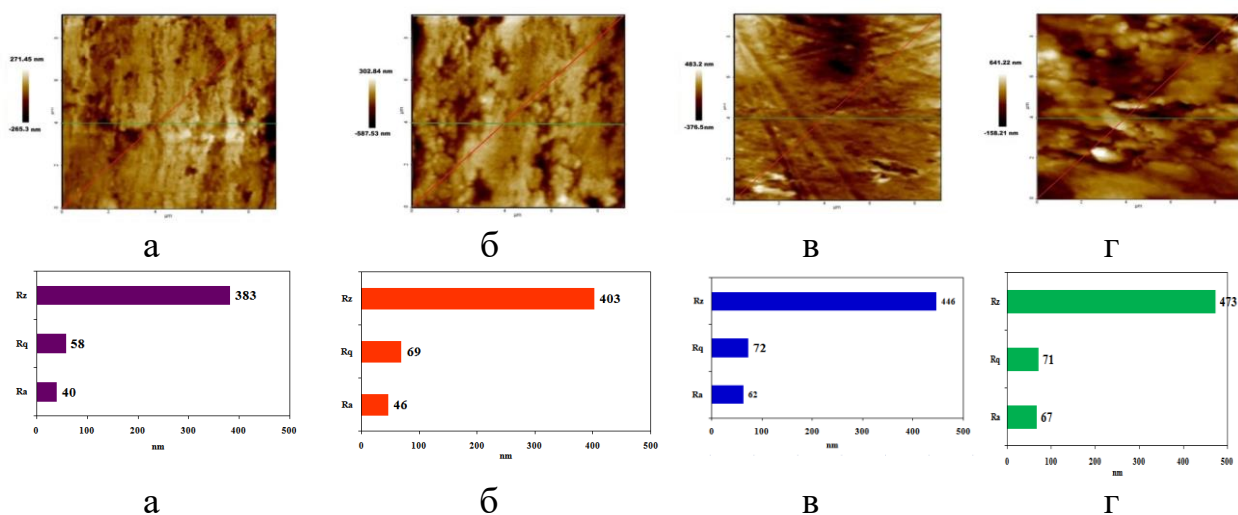


Рисунок 6.13 – АСМ-зображення поверхні сталі 20 після 48 годин формування плівки комбінаційними сумішами.

Отримані результати вказують, що вірогідно в процесі формування плівки відбувається кополімеризація молекул рослинного екстракту/сполук їх хімічного перетворення із молекулами силану, що й обумовлює таку морфологію плівки. Також не виключено, що відбувається додаткова адсорбція органічних сполук, що знаходиться у розчині вже на сформовану за 48 годин плівку. Порівняння морфології поверхні після 72 годин, має близьку морфологію поверхні із волокнистою стриктурою і є близькою до тих, що отримані іншими авторами при використанні силанів для формування захисних покриттів (рис 6.14). Проведено ІЧ-спектральний аналіз з поверхні сталі, що попередньо була витримана протягом 24–96 годин у водному розчині, що містив комбінаційні суміші (рис. 6.15–6.19). Аналіз ІЧ-спектрів при використанні для формування захисної плівки комбінаційних інгібіторів після 24 годин формування плівки вказує на наявність смуг поглинання у діапазоні $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ при піку 597 см^{-1} , що підтверджує наявність Fe_2O_3 на поверхні сталі, що є закономірним при протіканні корозійного процесу у водному середовищі. При збільшенні часу формування захисної плівки до 72 годин для всіх комбінаційних сумішей спостерігається суттєве зменшення інтенсивності смуг поглинання при

603 cm^{-1} , що вказує на формування захисної плівки, яка гальмує корозійний процес та формування Fe_2O_3 у водному середовищі (рис. 6.15–6.19). Після 24 годин формування плівки для досліджуваних сумішей ідентифікується пік при 2931 cm^{-1} , що відноситься до симетричних/асиметричних валентних коливань C-H зв'язку та пік при 1415 cm^{-1} , що відносяться до вібраційних коливань вуглеводневого сегмента силану.

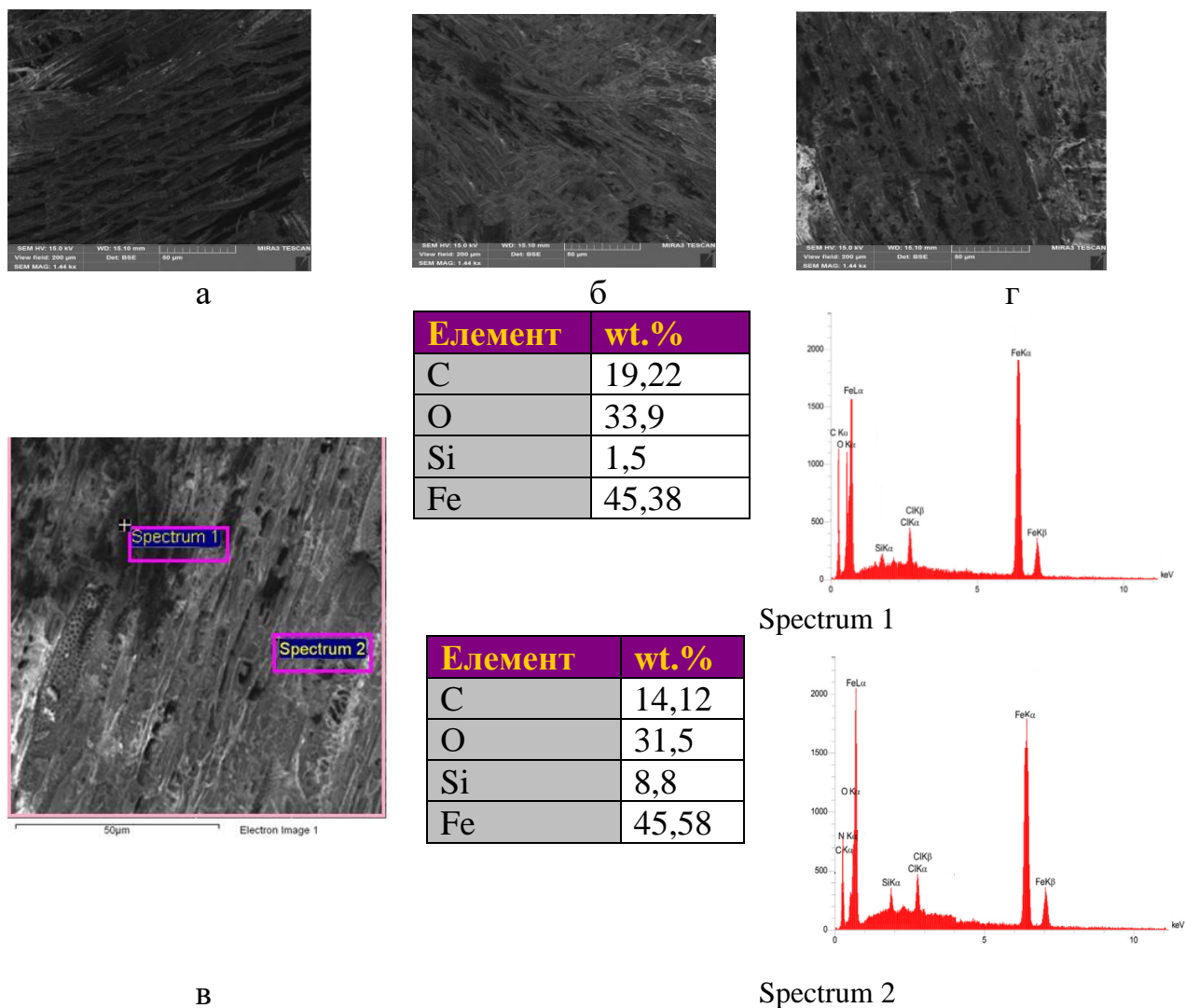


Рисунок 6.14 – SEM-EDX точкового спектра поверхні сталі 3 після 72 годин формування плівки комбінаційними сумішами у розчині 0,5 М NaCl:

а–КІК-ЕЖВ, б–КЕК-ЕЖА, в–КІК-ЕЖП, г–КІК-ЕЖТ.

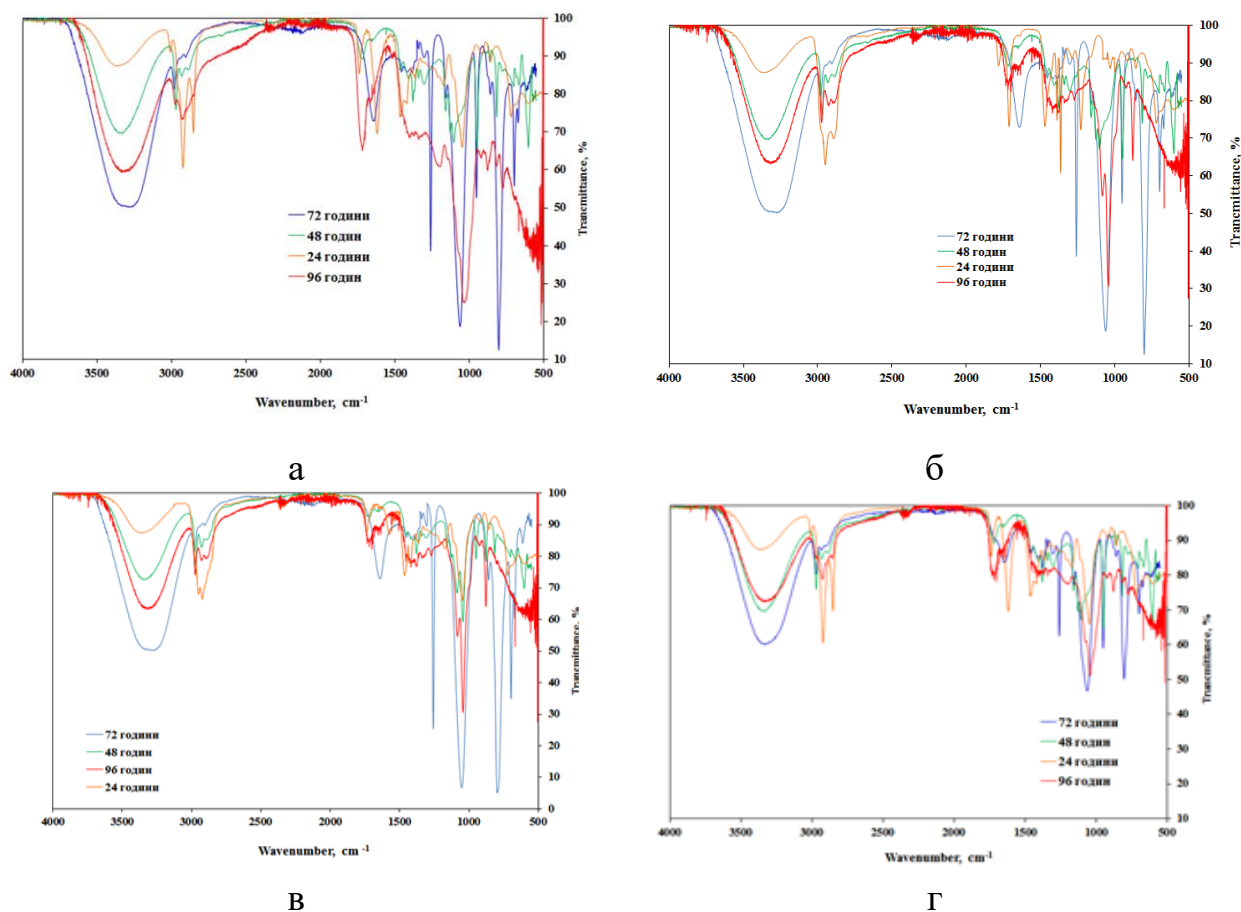


Рисунок 6.15 – ІЧ-спектри з поверхні сталі 3 експонованої 24–96 годин у розчині 0,5 М NaCl із вмістом КІ-ЕЖВ (а), КІ-ЕЖА (б), КІ-ЕЖП (в), КІ-ЕЖТ (г) (C=0,3 мл/л).

Пік валентних коливань N-H при 3810 cm^{-1} не ідентифікується через накладання спектрів. Однак ідентифіковано розширену смугу валентних коливань групи C-N при 1446 cm^{-1} на спектрах, що вказує на наявність силану на поверхні сталі. При збільшенні часу формування плівки від 24 до 96 годин інтенсивність піків, що характерні для коливань C-N зв'язку зменшується. Наявність та постійне збільшення інтенсивності ковалентних типів зв'язків Si-O-H та Si-O-Si і зменшення смуг валентних коливань зв'язку C-N вказує на можливу варіативність типу взаємодії силану при адсорбції на поверхні сталі (рис. 6.20). В результаті гідролізу алкоксильних груп силану він перетворюється в силанол, а саме трисиланол, молекули якого взаємодіють з поверхнею металу [372].

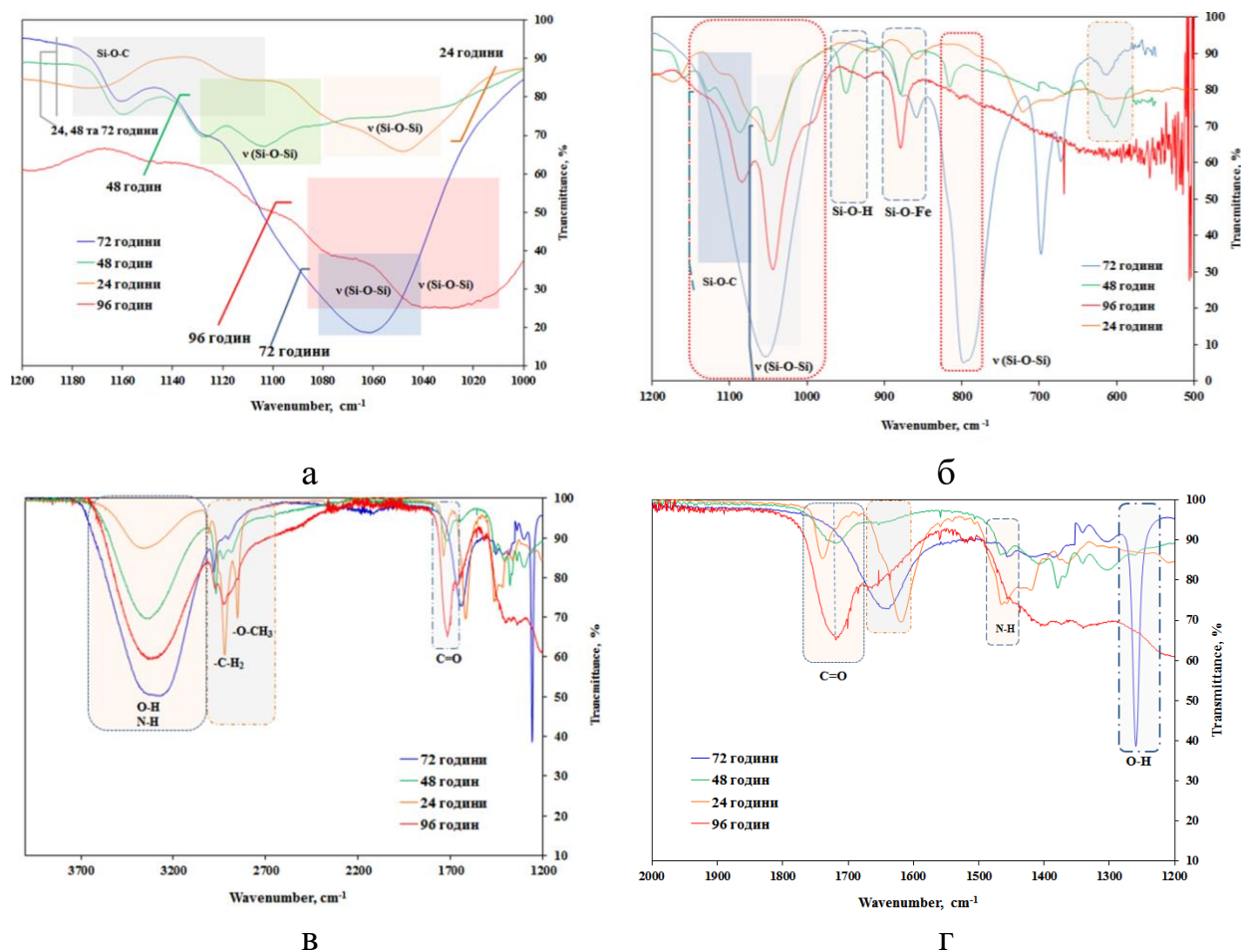


Рисунок 6.16 – ІЧ-спектри з поверхні сталі 3 експонованої 24–96 годин у розчині 0,5 М NaCl із вмістом інгібітору KI-EJB ($C=0,3$ мл/л).

Результати ІЧ-спектрального аналізу вказують, що при збільшенні часу формування плівки від 24 до 96 годин інтенсивність піків, що характерні для коливань C-N зв'язків зменшується, що опосередковано вказує, що на перших етапах формування плівки адсорбція силану відбувається через NH₂ групу, а реакція силанізації відбувається не повною мірою. З плином часу від 48 до 96 годин взаємодія з поверхнею відбувається через реакційні силанольні групи кількість яких із часом збільшується. Підтвердженням вище вказаного є те, що після 24 годин для всіх інгібіторів ідентифікований великий пік при 910 см⁻¹, що відноситься до вібраційних коливань Si-O-H зв'язку силанольної групи, що підтверджує процес гідролізу силану у водному розчині та утворення силанольної реакційної групи.

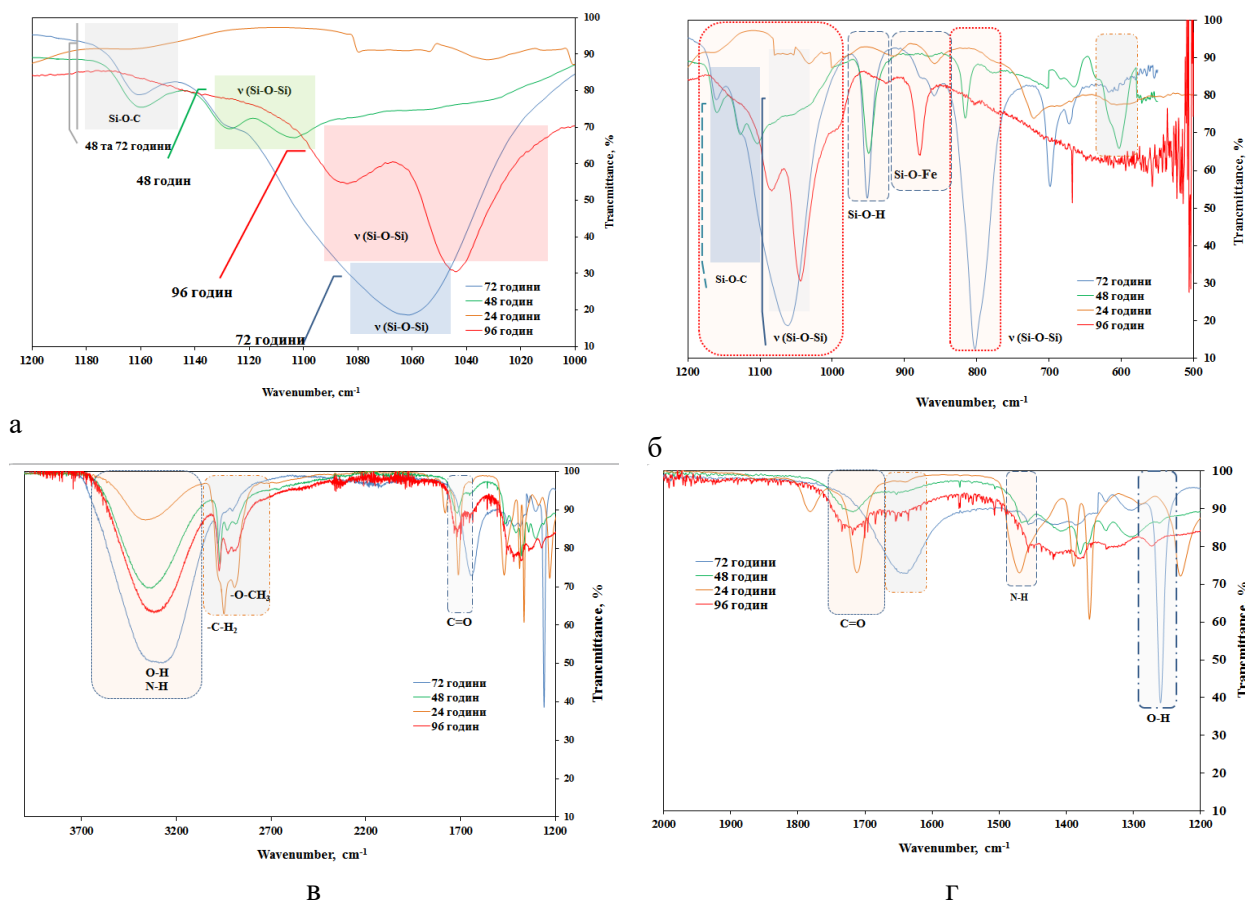


Рисунок 6.17 – ІЧ-спектри з поверхні сталі 3 експонованої 24–96 годин у розчині 0,5 М NaCl із вмістом KI-ЕЖА ($C=0,3$ мл/л).

Ідентифікована смуга поглинання при 853 см^{-1} пов'язана з коливаннями метал-силоксанового Si-O-Fe зв'язку, що вказує на взаємодію силана з поверхнею металу. Аналіз ділянки в діапазоні $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ після 24 годин формування плівки свідчить про присутність валентних коливань зв'язку Si-O-Si при 1047 см^{-1} та незначних валентних коливань Si-O-C зв'язку при 1111 см^{-1} . Отже, вже за 24 години формування захисної плівки відбувається утворення молекул трисиланолу та їхня взаємодія з поверхнею металу, що призводить до формування ковалентних метал-силоксанових зв'язків Si-O-Fe. Відбувається взаємодія між молекулами трисиланів з утворенням силоксанових Si-O-Si зв'язків. Відбувається процес кополімеризації органічних сполук екстракту та трисиланів з формуванням Si-O-C зв'язків. Співставлення результатів ІЧ-спектрального аналізу з результатами скануючої мікроскопії (рис. 6.14) вказує на формування плівки, що

складається в основному із хемосорбованих молекул рослинного екстракту, сполук їхнього хімічного перетворення — темна основа та значно меншої кількості продуктів їхньої кополімеризації з органосиланом. Зверху основного шару відбувається адсорбція молекул силану — це органосилановий повздовжній верхній шар (світлий). При збільшенні часу витримки зразка у корозивному середовищі до 48 годин, що містить ІК відбувається інтенсивний процесу гідролізу силану, що виражається у збільшенні інтенсивності смуг поглинання при 940 cm^{-1} .

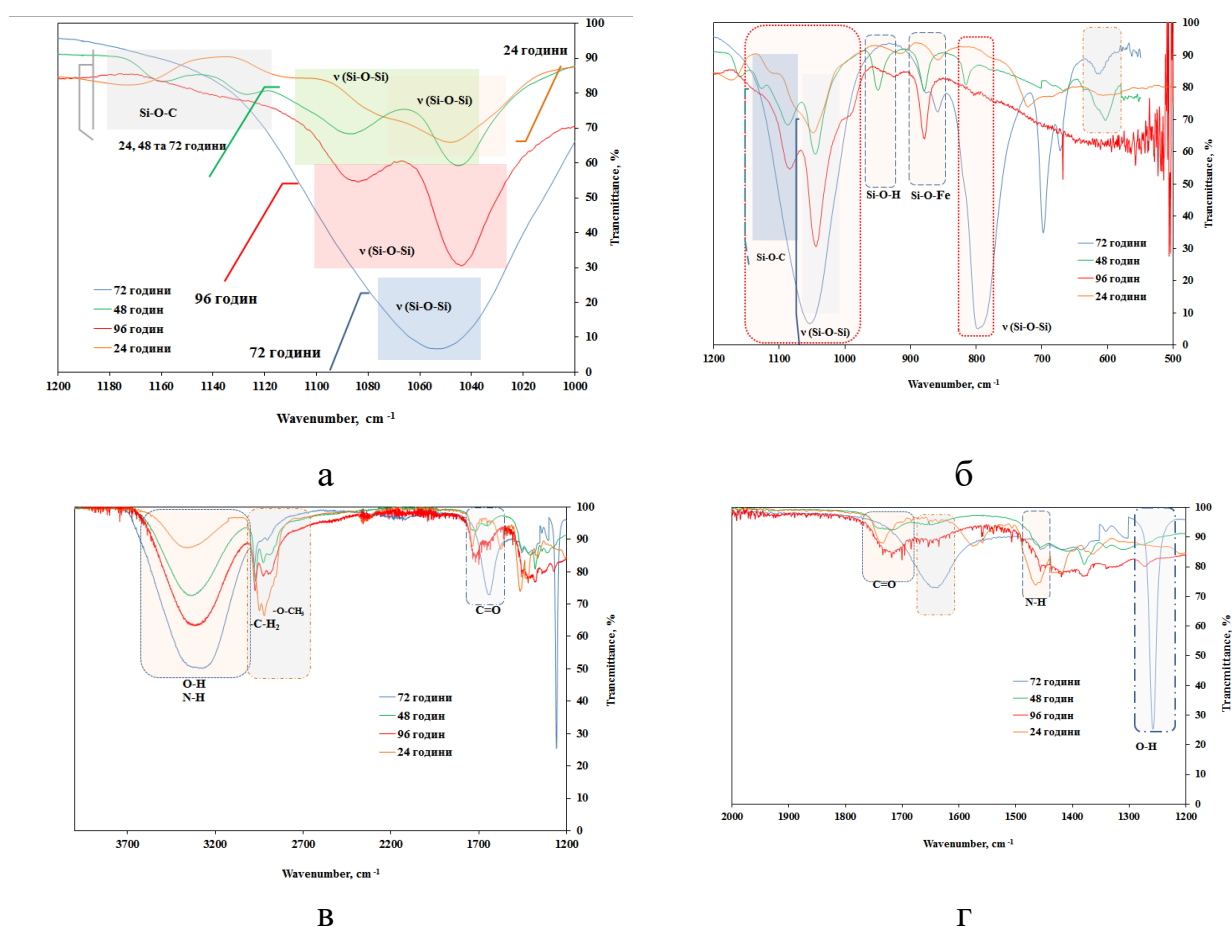


Рисунок 6.18 – ІЧ-спектри з поверхні сталі 3 експонованої протягом 24–96 годин у 0,5 М NaCl із KI-EЖП ($C=0,3\text{ мл/л}$).

Вірогідно не всі молекули трисиланолів встигають прореагувати з металом або між собою для утворення метал-силоксанових та силоксанових зв'язків, тому пік, що характерний Si-O-H зв'язку у цей період інтенсивний. Сумісний аналіз із смугою поглинання, що ідентифікується при

858,21 cm^{-1} та відповідає коливанням Si-O-Fe зв'язку вказує, що кількість гідролізованого силану збільшується на поверхні сталі, але формування ковалентних метал-силоксанових Si-O-Fe та силоксанових Si-O-Si зв'язків ще не відбувається повною мірою. При збільшенні часу формування плівки до 48 годин ідентифіковано два піки при 1158 cm^{-1} , що пов'язано з формуванням зв'язків Si-O-C. Ідентифіковані два піки при 1125 та 1002 cm^{-1} свідчать про нарощування шарів більш впорядкованої будови із більшим вмістом Si-O-C зв'язків та про процес кополімеризації в поверхневих шарах з формуванням Si-O-Si зв'язків. Додатковий зсув піків після 72 годин у напрямку менших хвильових значень вказує на формування валентних асиметричних коливань Si-O-Si зв'язків, які у плівці утворюють ланцюгові зв'язки.

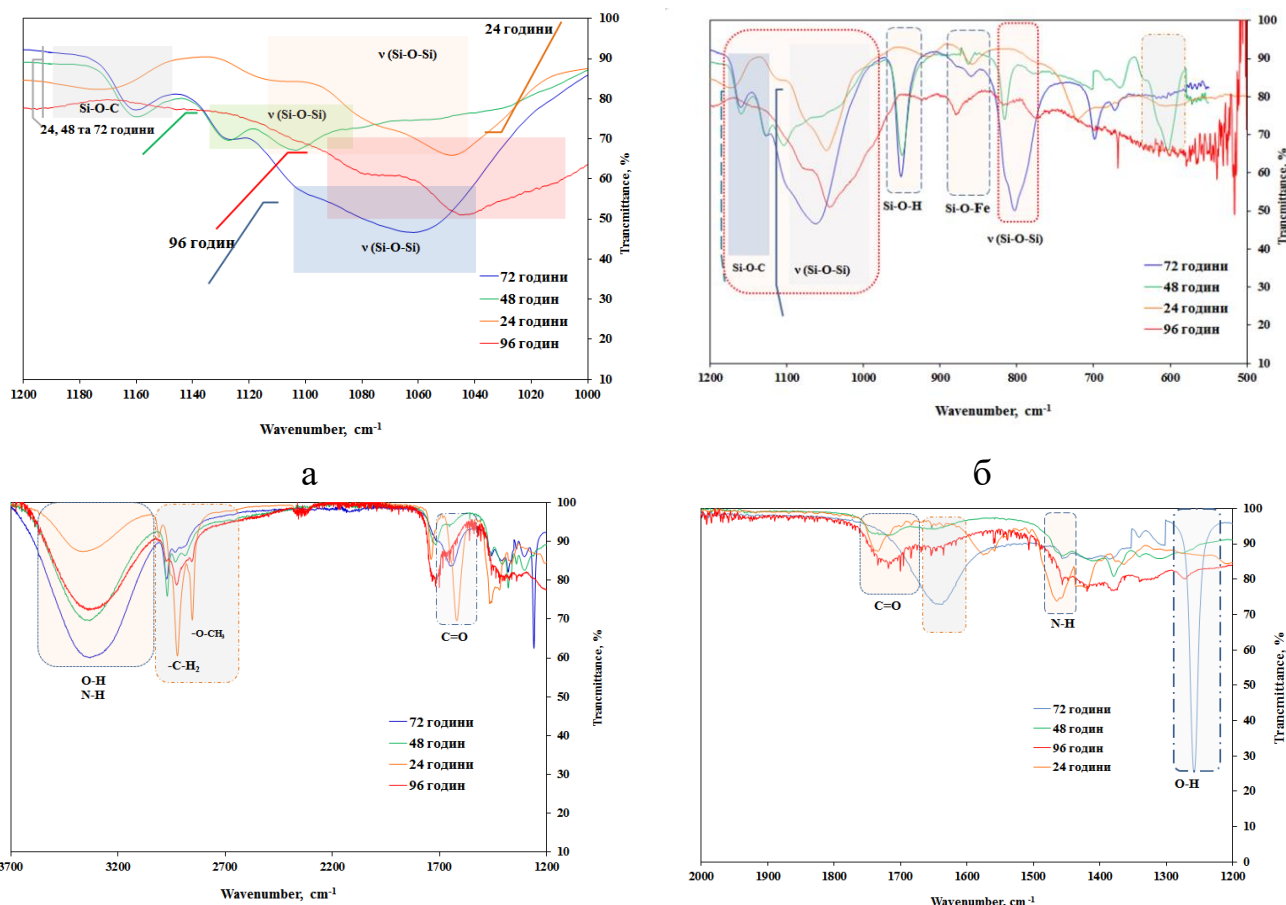


Рисунок 6.19 – ІЧ-спектри з поверхні сталі 3 експонованої протягом 24–96 годин у розчині 0,5 М NaCl із вмістом КІ-ЕЖТ ($C=0,3$ мл/л).

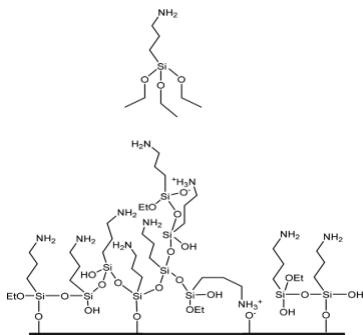


Рисунок 6.20 – Варіативність (комбінація можливих орієнтацій) типу взаємодії молекул силану при адсорбції на поверхні сталі [365].

Сумісний розгляд з іншим діапазоном довжин хвиль підтверджує, що при збільшенні часу формування плівки від 48 до 72 годин пік, який характерний вібраційним коливанням Si-O-H зв'язків має дещо більшу інтенсивність. Водночас при 858 см^{-1} ідентифікується інтенсивна смуга поглинання, що відноситься до метал-силоксанових (Si-O-Fe) зв'язків. Вірогідно, що при збільшенні часу формування плівки від 48 до 72 годин на фоні активного утворення силанольної реакційної групи відбувається й формування ковалентних зв'язків Si-O-Fe. Аналіз спектра в діапазоні довжин хвиль $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ вказує на наявність розщепленого піка, що свідчить про утворення гібридної структури плівки, яка містить ковалентні силоксанові зв'язки Si-O-Si у складі циклічних силоксанових одиниць та довгих лінійних ланцюгів, валентні коливання Si-O-Fe та Si-O-C зв'язків. За відсутності гібридної структури спостерігається один пік при 1090 см^{-1} , що можна пояснити асиметричними валентними коливаннями зв'язку Si-O-Si. Сумісна адсорбція та хімічна взаємодія зі сполуками рослинної сировини додатково формують Si-O-C зв'язок, що й призводить до розщеплення піка. Після 96 годин прослідковується формування одного піку у діапазоні довжин хвиль, які характерні Si-O-Si зв'язкам, а пік при 1159 см^{-1} , що характерний валентним коливанням Si-O-C відсутній. Пік, що характерний для коливань зв'язків Si-O-H має суттєво меншу інтенсивність і зсувається від 950 до 913 см^{-1} , що вказує на закінчення процесу гідролізу та формування плівки за участі групи Si-O-H. Узагальнюючи результати ІЧ-спектрального дослідження окреслено основні закономірності в етапах формування плівки.

Узагальнюючи кінетику формування та механізм захисної дії плівки для всіх розроблених комбінаційних сумішей можна виділити спільні закономірності (рис. 6.21):

- за 24 години відбувається гідроліз частини силанів з утворенням молекул трисиланолу та подальшою їхньою взаємодією через реакційні силанольні групи з поверхнею металу, що призводить до формування метал-силоксанових ковалентних зв'язків Si-O-Fe. Додатково відбувається взаємодія між молекулами трисиланів з утворенням валентних зв'язків (Si-O-Si), а також процес кополімеризації сполук екстракту та трисилану з формуванням Si-O-C зв'язків. Тобто 24 години відбувається формування плівки, що складається в основному із хемосорбованих молекул рослинного екстракту/сполук їх хімічного перетворення та незначної кількості продуктів їхньої кополімеризації з органосиланом.

- протягом 48–72 годин збільшується інтенсивність коливань, які відповідають силанольній групі, що підтверджує наявність у надлишку гідролізованих алкоксильних груп силану, які надалі поступово включаються у спільний процес формування плівки. Закономірним є наявність роздвоєного широкого піка в діапазоні 1100–1200 cm^{-1} , що вказує на гібридну сітчасту структуру плівки, яка містить валентні коливання Si-O-Fe, Si-O-C зв'язків та ковалентні силоксанові Si-O-Si зв'язки у складі циклічних силоксанових одиниць та довгих лінійних ланцюгів.

- після 96 годин в діапазоні 1100–1200 cm^{-1} фіксується хвилеподібний тип коливань меншої інтенсивності, що вказує на протікання виражених процесів полімеризації.

Аналіз морфології поверхні зразків після 60 діб корозійних випробувань із використанням ІК у розчині 3% NaCl підтверджує багатошарову та сітчасту структуру сформованих плівок (рис. 6.22).

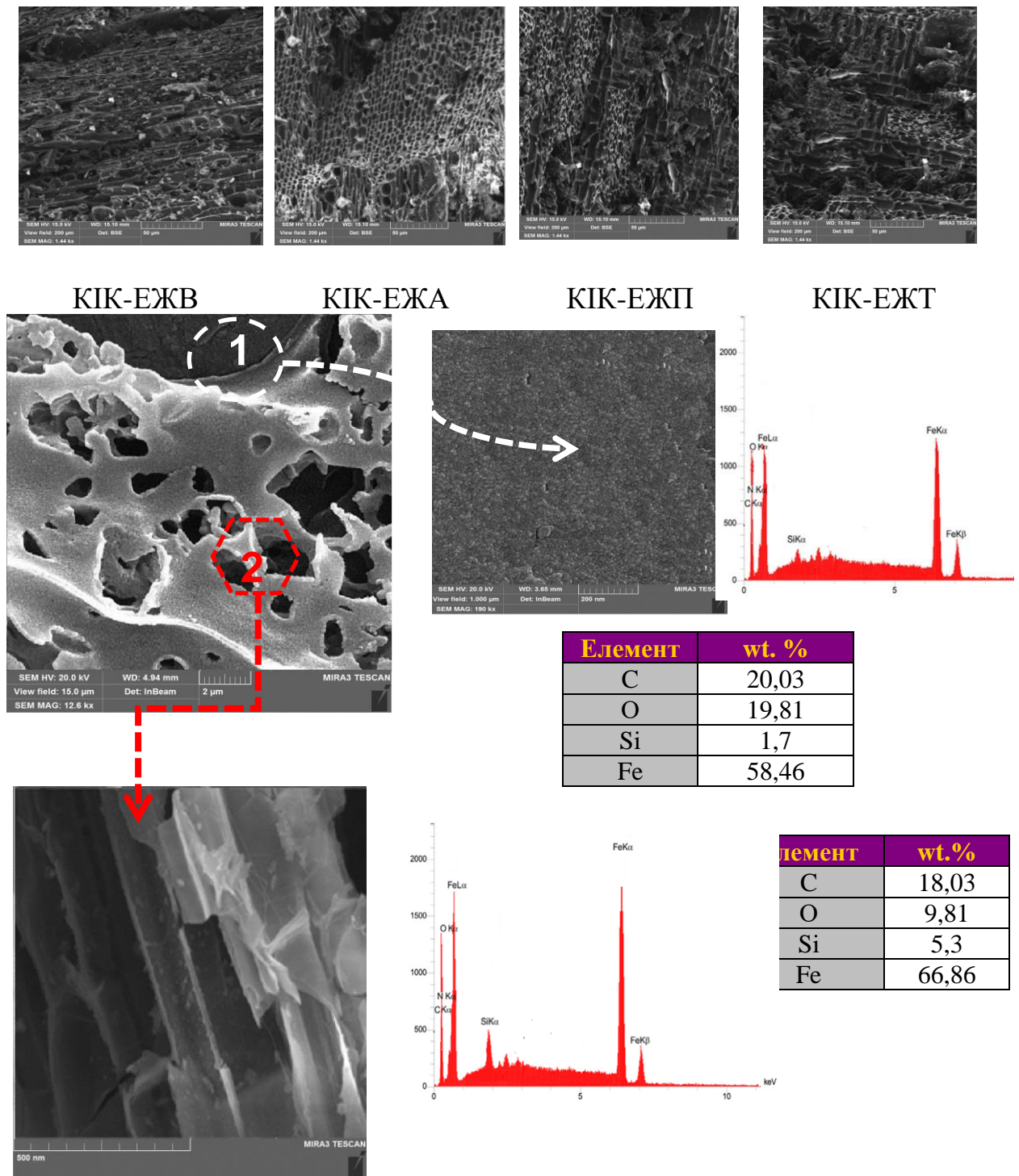


Рисунок 6.22 – СЕМ-зображення поверхні сталі 3 (СЕМ $\times 50 \mu\text{m}$) після 560 годин корозійних випробувань з інгібітором у 3% NaCl. SEM-EDX ($\times 2 \mu\text{m}$ та 500 nm) точкового спектра та морфологія поверхні сталі 3 після 560 годин (24 діб) корозійних випробувань КІ-ЕЖВ у розчині 3% NaCl.

Після корозійних випробувань чітко прослідковується сітчаста будова, що є більш помітною після впливу водного середовища в процесі корозійних випробувань. Відповідно до результатів енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії базовий шар містить 1,7 wt. % Si. СЕМ поверхні зразків при збільшенні до 2 μm та 500 nm свідчать про пористість плівки, та наявності більше ніж одного із шарів плівки (рис. 6.22).

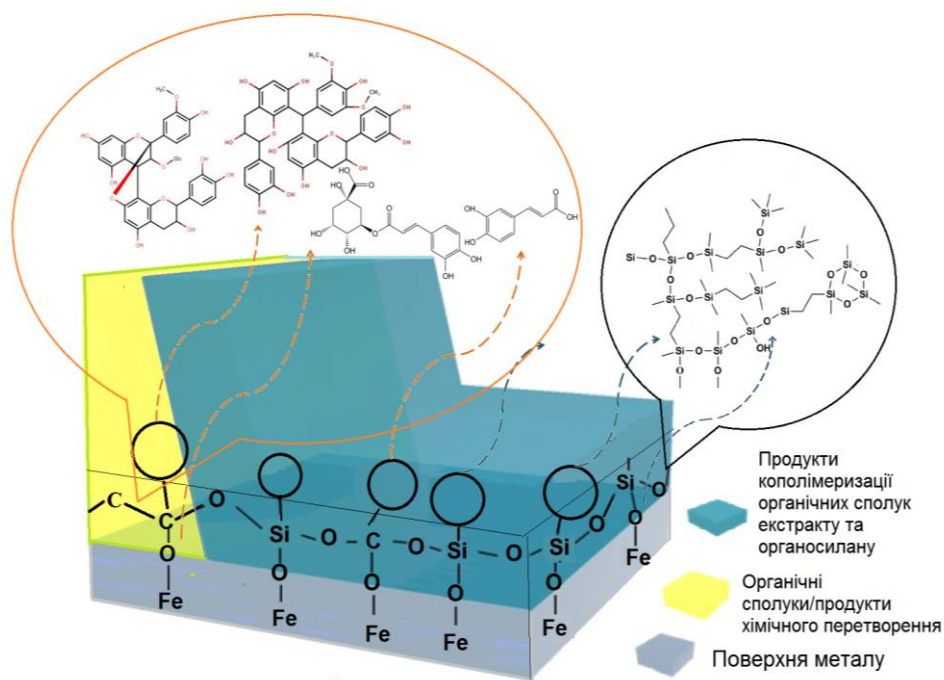


Рисунок 6.21 – Схематичне зображення структури плівки на поверхні сталі, що формується комбінаційними інгібіторами у водному середовищі.

Таким чином враховуючи гравіметричні, електрохімічні дослідження та морфологію утворених плівок можна стверджувати, що в основі механізму синергетичного підвищення інгібувальної дії комбінаційних сумішей лежить ряд складних процесів. Синергетичне підвищення протикорозійної дії полягає у формуванні на поверхні металу плівки, яка складається із хемосорбованих молекул рослинного екстракту та сполук їхнього хімічного перетворення, а також продуктів їхньої кополімеризації з органічним кремнієм.

6.2 Інгибування атмосферної корозії сталі інгібіторними композиціями

6.2.1 Електрохімічна та корозійна поведінка сталі при використанні інгібіторів на основі природних органічних сполук екстрактів та силану

Ефективність розроблених комбінаційних сумішей оцінена в умовах при підвищених значеннях відносної вологості повітря і температурі з періодичною конденсацією на зразках. Плівка, що сформувалася комбінаційними інгібіторами, забезпечує порівняно з екстрактами, вищу ступінь захисту металу в умовах періодичної конденсації вологи 96–99 % при збільшеному терміні випробувань до 60 діб (табл. 6.8). Комбінаційні склади мають близькі значення протикорозійної ефективності та проявляють високі захисні властивості при конденсації вологи різного ступеня агресивності. Результати прискорених гравіметричних корозійних випробувань свідчать про наявність суттєвого ефекту післядії у всіх комбінаційних сумішах (табл. 6.9).

Таблиця 6.8 – Вплив складу розчинів при конденсації вологи на ефективність дії комбінаційних інгібіторів при їх використанні як ЛІАК сталі 3 в умовах прискорених корозійних випробувань протягом 60 діб.

№	Комбінаційні суміші	Параметри	Розчин для конденсації вологи			
			Дистильована вода	3% NaCl	1% NaNO ₃	NaCl + Na ₂ SO ₄
1	КІ-ЕЖВ	$K, \frac{\text{г}}{(\text{м}^2 \cdot \text{год})}$	0,00195	0,00956	0,00491	0,0028
		Z, %	98,96	96,09	97,12	98,58
2	КІ-ЕЖА	$K, \frac{\text{г}}{(\text{м}^2 \cdot \text{год})}$	0,00304	0,00873	0,00554	0,0026
		Z, %	98,38	96,42	96,76	98,67
3	КІ-ЕЖП	$K, \frac{\text{г}}{(\text{м}^2 \cdot \text{год})}$	0,0286	0,0090	0,0058	0,0040
		Z, %	98,32	95,22	97,62	98,01
4	КІ-ЕЖТ	$K, \frac{\text{г}}{(\text{м}^2 \cdot \text{год})}$	0,0055	0,0081	0,0099	0,0042
		Z, %	97,05	96,68	94,20	97,88

Таблиця – 6.9 Ефект післядії плівок, сформованих на сталі 3 із леткими сполуками комбінаційних ІК в умовах прискорених корозійних випробувань (період формування плівки 72 години, період прискорених випробувань 21 доба).

№	ЛІАК	Параметри	Розчин для конденсації вологи	
			Дистильована вода	1% NaNO ₃
1	КІ-ЕЖВ	$K, \frac{\Gamma}{(m^2 \cdot год)}$	0,00633	0,05258
		Z, %	96,6	69,3
		γ	29,7	3,3
2	КІ-ЕЖА	$K, \frac{\Gamma}{(m^2 \cdot год)}$	0,01305	0,05098
		Z, %	93,1	70,2
		γ	14,4	3,4
3	КІ-ЕЖП	$K, \frac{\Gamma}{(m^2 \cdot год)}$	0,01854	0,05540
		Z, %	90,13	67,60
		γ	10,13	3,08
4	КІ-ЕЖТ	$K, \frac{\Gamma}{(m^2 \cdot год)}$	0,01702	0,05556
		Z, %	90,94	67,51
		γ	11,04	3,07

Аналіз даних гравіметричних досліджень показує, що зберігається характер дії комбінаційних складів по ефективності дії основи комбінаційних ІК, а саме їх екстрактів. Причому ступінь захисту при дослідженні ефекту «післядії» дуже близький до ступеня захисту при визначенні ефективності комбінаційних ЛІАК, однак при зменшеному терміні протикорозійних прискорених випробувань. Отримані результати вказують на хімічний тип взаємодії сформованої плівки із поверхнею металу. Досліджено кінетику зміни інгібувальної дії сформованих плівок протягом 96 годин в умовах періодичної конденсації вологи методом оцінки корозивної агресивності у повітряному середовищі методом поляризаційного опору (рис. 6.23). Як видно з отриманих графіків залежностей поляризаційного опору від часу, на датчиках з попередньо сформованою плівкою в атмосфері інгібіторів спостерігаються високі значення поляризаційного опору за весь період випробувань. Миттєві значення поляризаційного опору плівок, отриманих леткими сполуками комбінаційних інгібіторів значно вищі протягом всього

періоду корозійних випробувань в умовах конденсації вологи та варіюються в діапазоні 70–100 кОм після 1000 годин дослідження.

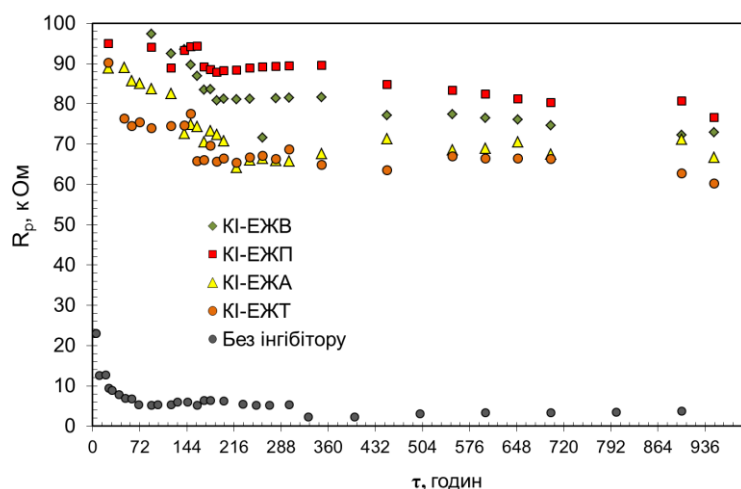


Рисунок 6.23 – Зміна поляризаційного опору в часі в умовах конденсації вологи на давачах із сталі 20 без інгібітора та попередньо оброблених комбінаційними сумішами протягом 72 годин.

Значення поляризаційного опору зменшується у напрямку для розроблених інгібіторів KI-EЖВ (72,93кОм) > KI-EЖА (76,60 кОм) > KI-EЖП (66,70кОм) > KI-EЖТ (60,30 кОм). Коефіцієнти гальмування для запропонованих інгібіторів складають KI-EЖВ ($\gamma = 31,7$), KI-EЖА ($\gamma = 33,3$), KI-EЖП ($\gamma = 29,0$), KI-EЖТ ($\gamma = 26,1$). Досліджувані KI забезпечують високу ефективність протикорозійного захисту при конденсації вологи різного ступеня агресивності ($Z = 99,1\text{--}93,95\%$) (рис. 6.24). Результати визначення наявності ефекту синергізму за масометричними вимірюваннями при гальмуванні швидкості корозії KI в умовах різної корозійної агресивності атмосфери представлені на рисунку 6.25. Величини коефіцієнтів гальмування композицій $\gamma_{\text{сум}}$ виявляються значно більшими ніж добуток частинних коефіцієнтів гальмування складових сполук, а саме екстракту та силану. Останнє свідчить про взаємне посилення інгібувальної дії силану (синергізм), величина якого оцінена за допомогою коефіцієнту синергізму K_s . Отримані результати вказують, що розроблені інгібітори корозії є синергетичними

сумішами. Досліджено електрохімічну поведінку сталі, з плівкою отриманою адсорбцією летких сполук комбінаційних сумішей протягом 24 та 48 годин (рис. 6.26, табл. 6.10).

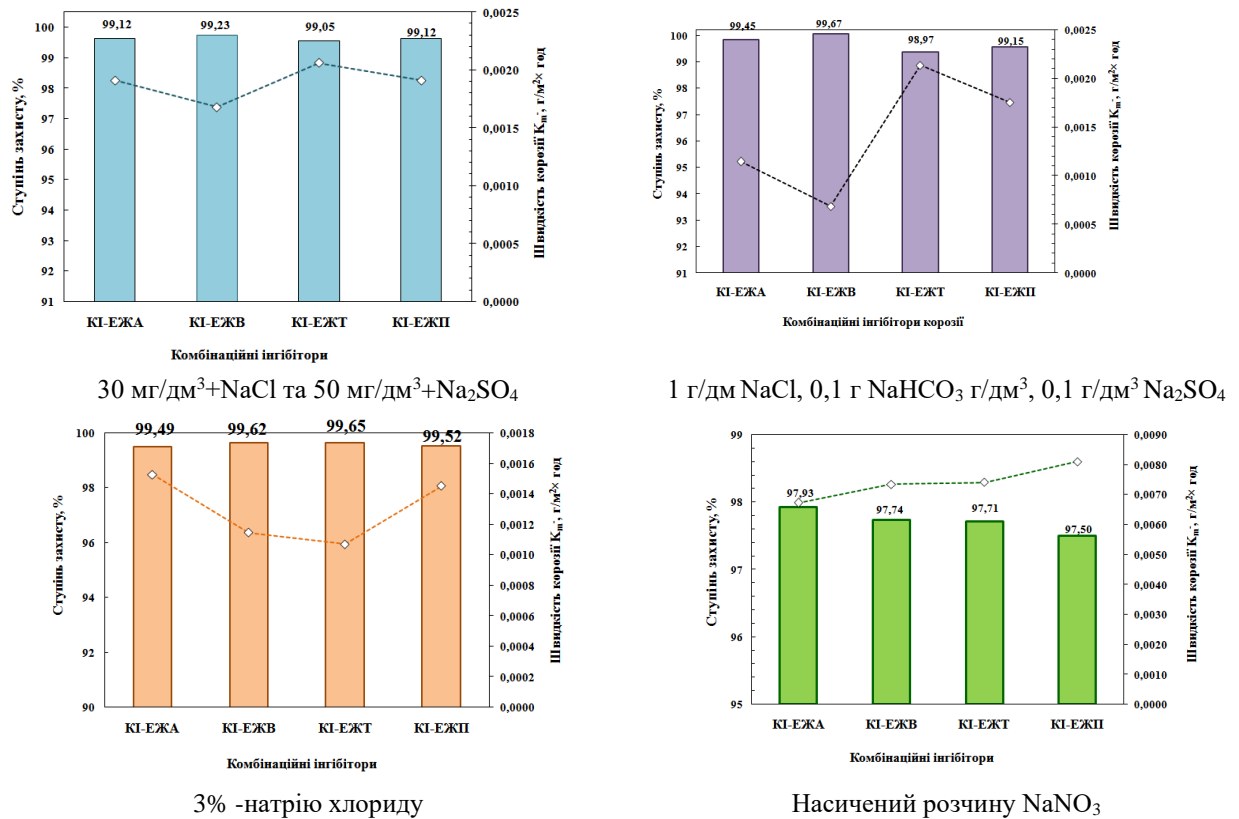


Рисунок 6.24 – Прискорені випробування сталі 3 в умовах різної корозійної агресивності (періодичної конденсації вологи протягом 60 діб).

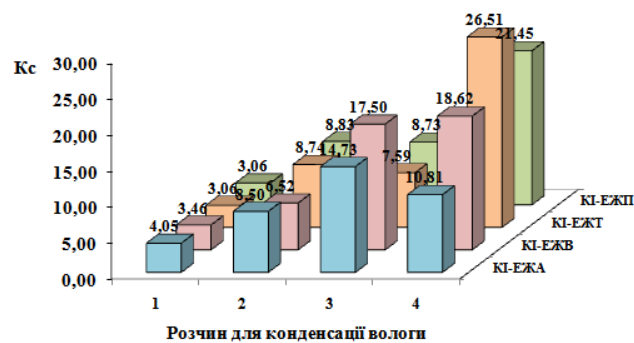


Рисунок 6.25 – Коефіцієнт синергізму за результатами прискорених масометричних випробування в умовах різної корозійної агресивності (періодичної конденсації вологи протягом 21 доби) після попередньої обробки комбінаційними інгібіторами як ЛІАК 48 годин.

Про формування плівки судили по впливу на часткові анодні та катодні реакції корозійного процесу (рис. 6.25 а, табл. 6.10).

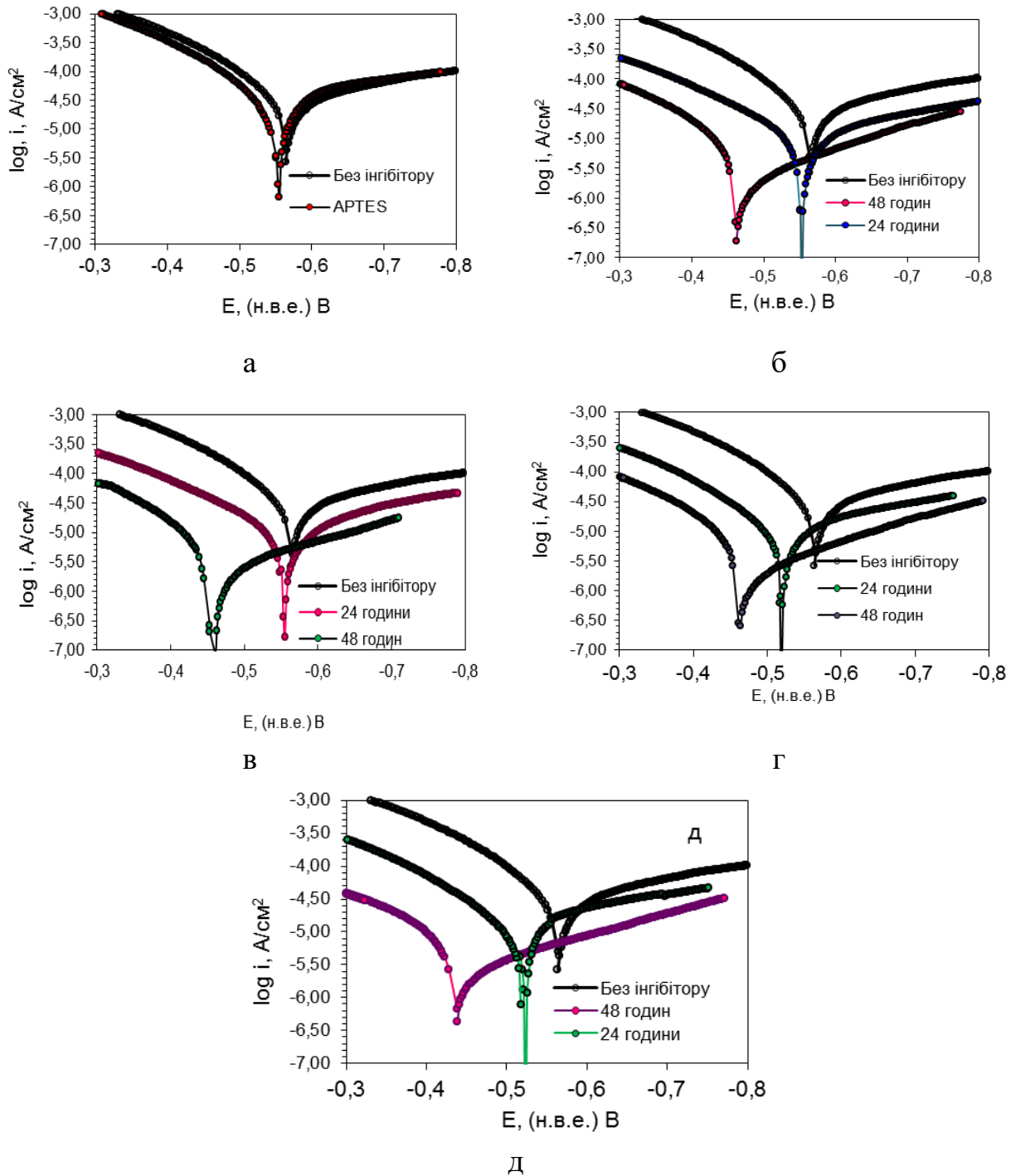


Рисунок 6.26 – Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі 20 в розчині $30 \text{ мг/дм}^3 \text{NaCl}$ та $50 \text{ мг/дм}^3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ і з плівкою отриманою після формування 48 годин силаном (а) та 24 та 48 годин: б–КІ-ЕЖВ, в–КІ-ЕЖА, г–КІ-ЕЖП, д–КІ-ЕЖТ.

Таблиця 6.10 – Параметри поляризаційних кривих на сталі 20 в розчині 30 мг/дм³ NaCl та 50 мг/дм³ Na₂SO₄ в залежності від тривалості формування захисної плівки леткими сполуками комбінаційних інгібіторів

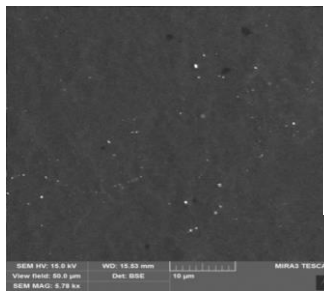
ЛПАК		Поляризація при $i = 9,7 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$		E _{кор.}	I _{кор.} × 10 ⁻⁵ A/cm ²
		ΔE	-ΔE		
Без інгібітору		-	-	-0,550	4,29
КІ- ЕЖВ	24	0,08	0,11	-0,522	1,5
	48	0,13	0,15	-0,448	0,54
КІ- ЕЖА	24	0,07	0,10	-0,486	1,08
	48	0,13	0,15	-0,446	0,45
КІ- ЕЖП	24	0,06	0,10	-0,511	1,49
	48	0,13	0,15	-0,439	0,56
КІ- ЕЖТ	24	0,06	0,10	-0,467	2,0
	48	0,13	0,15	-0,414	0,65
Силан	48	-	-	-0,515	3,85

Використання індивідуально силану не призводить, до суттєвого впливу парціальні реакції корозійного процесу. Відбувається не значний вплив на анодну реакцію. В той час як при використанні комбінаційних інгібіторів вже після 24 годин формування плівки призводить до гальмування, як катодної та анодної реакції корозійного процесу. Збільшення часу формування плівки від 24 до 48 годин призводить до помітного збільшення гальмування анодних та катодних парціальних реакцій корозійного процесу та суттєвого зниження густини струму корозії ($I_{\text{кор}} = 0,65\text{--}0,45 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$), що вірогідно пов'язано з тим, що на за цей період часу вже відбувся процес адсорбції сполук рослинних екстрактів, гідролізу та полімеризації силану на поверхні сталі. Комбінаційні інгібітори гальмують анодний процес не впливаючи на загальний характер анодної кривої. Сформовані плівки на поверхні сталі знижують значення густини струму в кінетичній області та в області граничних дифузійних струмів на катодній вольтамперній кривій. Досліджувані комбінаційні ІК належать до інгібіторів корозії змішаного катодно-анодного типу, які підвищують поляризацію катодних

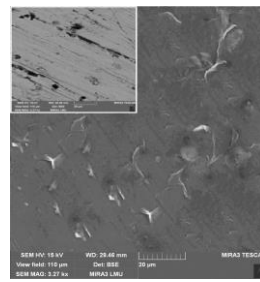
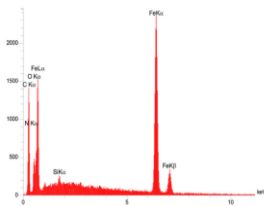
($-\Delta E = 0,10-0,15$ В) та анодних ($\Delta E = 0,06-0,08$ В) реакцій корозійного процесу і зміщують потенціал корозії сталі у більш позитивному напрямку. Підвищення ефективності дії комбінаційних інгібіторів пов'язано зі збільшенням гальмування катодної реакції корозійного процесу при введенні силану до екстрактів. Саме додатковий ефект полімеризації силану та органічних сполук у складі захисного шару призводить до утворення більш щільного захисного шару, який ефективніше гальмує проникнення кисню до поверхні металу. Отже, отримані результати свідчать, що приблизно за 48 години експонування зразка в газовій фазі інгібіторів на поверхні металу формується стабільна захисна плівка, що гальмує корозію сталі та забезпечує синергетичний протикорозійний захист сталі, ніж плівки, сформовані після експозиції в атмосфері летких сполук екстрактів рослинної сировини. Цей висновок узгоджується і з результатами прискорених корозійних випробувань в жорстких умовах періодичної конденсації вологи на сталі. Захисні властивості композиції перевершують ефективність екстрактів і забезпечують повний захист сталі від корозії протягом 60 діб. Практично важливим є та ефект захисної післядії тонких адсорбційних шарів, що формуються комбінаційними ІК, що запобігають у вологій атмосфері появі корозійного ураження.

6.2.2 Механізм інгібування поверхневих плівок утворених леткими сполуками композицій в умовах атмосферного середовища

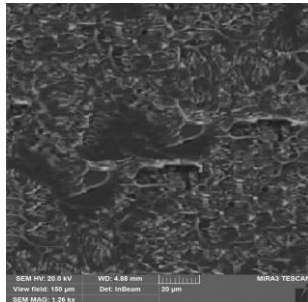
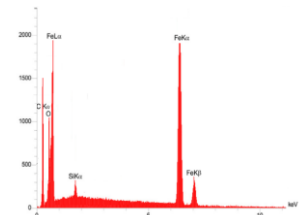
Методом АСМ та СЕМ сумісно з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією підтверджено, що формування плівки комбінаційними інгібіторами супроводжується зміною її морфології та складу (рис. 6.27–6.28). З порівняння результатів СЕМ стає очевидним, що зі збільшенням тривалості експозиції від 24 до 72 годин відбувається поступове формування більш щільної полімерподібної плівки зі збільшеним вмістом органосилану на поверхні сталі (рис. 6.27).



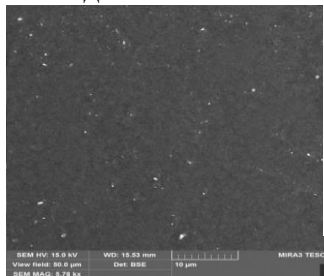
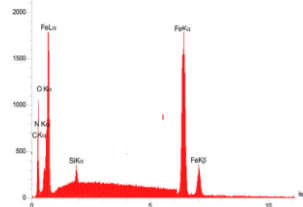
24 години КІ-ЕЖВ



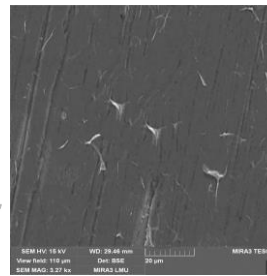
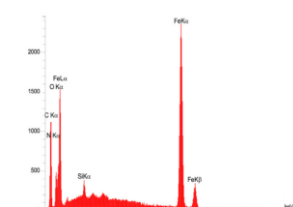
48 годин КІ-ЕЖВ



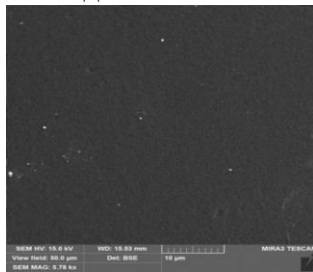
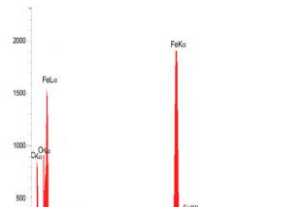
72 години КІ-ЕЖВ



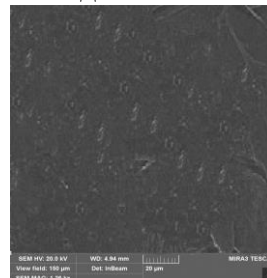
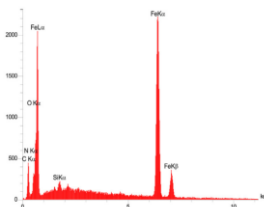
24 години КІ-ЕЖА



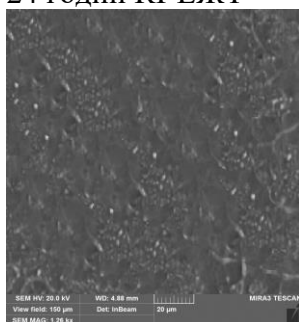
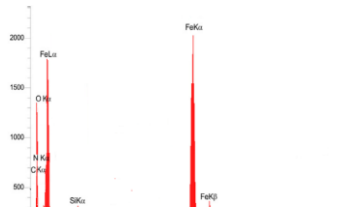
48 годин КІ-ЕЖА



24 годин КІ-ЕЖТ



48 годин КІ-ЕЖТ



72 години КІ-ЕЖВ

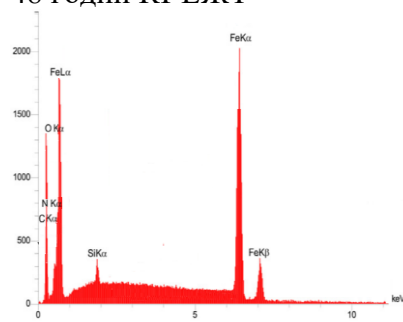


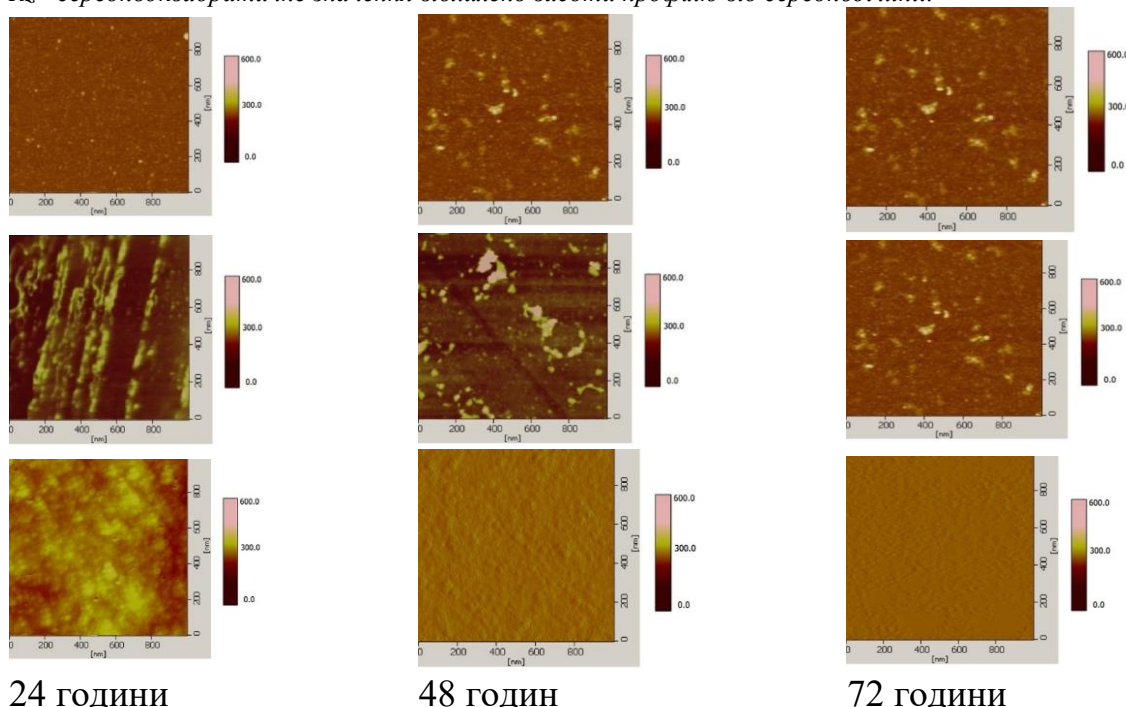
Рисунок 6.27 – СЕМ-зображення поверхні зразків сталі 3 та SEM-EDX точкового спектра після 24-72 годин формування плівки леткими сполученнями комбінаційних інгібіторів: а–КІ-ЕЖВ, б–КІ-ЕЖА, в–КІ-ЕЖТ.

Таблиця 6.11 – Характеристики поверхні сталі 3 після 24, 48 та 72 годин формування плівки комбінаційними інгібіторами

Комбінаційний інгібітор	Середня арифметична шорсткість (R_a), нм			Середня глибина шорсткість (R_z), нм		
	24	48	72	24	48	72
Тривалість формування плівки, годин	24	48	72	24	48	72
КІ-ЕЖВ	101,07– 124,41	81,3– 97,432	95,6– 84,2	445,25– 611,22	490,85– 540,71	690,85– 540,71
КІ-ЕЖА	108,11– 132,12	85,8– 99,12	97,9– 89,3	514,73– 619,28	500,85– 540,10	600,85– 540,10
КІ-ЕЖТ	118,24– 122,12	87,1– 102,74	91,4– 90,9	501,05– 633,10	402,15– 430,72	602,15– 430,72

R_a - середнє значення індивідуальних вимірів

R_z - середньоквадратичне значення відхилень висоти профілю від середньої лінії.



24 години

48 годин

72 години

Рисунок 6.28 – АСМ-зображення поверхні сталі 3 після формування плівки протягом 24, 48, 72 годин леткими сполуками комбінаційних інгібіторів.

Дослідження впливу обробки сталі леткими сполуками комбінаційних інгібіторів на морфологію захисних шарів після 24, 48 та 72 годин свідчать про формування плівок, що характеризуються близькою, але іншою морфологією/структурою, ніж плівки утворені рослинними екстрактами та досліджені раніше у розділі 4. Аналіз морфології поверхні після 24 годин обробки зразків комбінаційними складами демонструє типову за структурою морфологію більш суцільну за структурою поверхню. Можна зробити

припущення, що за 24 години обробки відбувається адсорбція не лише летких сполук рослинних екстрактів, а вірогідно частково і молекул силану. Після 48 годин адсорбції сполук на поверхні зразків спостерігається суттєва зміна структури плівки. Зафіксовано формування рівномірного та більш щільного полімерного шару зі збільшеною товщиною. Вірогідно протягом 24–48 годин відбувається сумісна адсорбція летких сполук екстрактів та молекул силану, гідроліз силану і його хімічна взаємодія з поверхнею металу з утворенням метал-силоксанових (Me-O-Si) зв'язків. Формування плівки протягом 72 годин обумовлює подальшу зміну її морфології, що має структуру високої щільності та шорстку поверхню. Цікавим є те, що на поверхні плівки є ділянки, що за морфологією подібні тим, що були сформовані за перші 24 години — темного кольору та гладкої структури. Вірогідно за цей період внаслідок взаємодії сусідніх силанольних груп формується додатковий силоксаново-силанольний шар.

Отже, отримані результати дають основу вважати, що при використанні комбінаційних сумішей відбувається формування багатошарової плівки полімерної плівки. Додатково методом АСМ досліджено морфологію та встановлено локальні характеристики поверхні зразків після 24, 48 та 72 годин формування плівки інгібіторами (рис. 6.28, табл. 6.11). Результати отриманих двовимірних зображень поверхні свідчать, що після адсорбції комбінаційних інгібіторів на поверхні сталі спостерігається зміна характеристик мікрорельєфу поверхні сталі, що призводить до зміни середньоарифметичної та середньоглибинної шорсткості поверхні. Після 24 годин формування плівки значення шорсткості близькі до тих, що отримані при використанні екстрактів. При збільшенні часу експонування зразків від 24 до 72 годин мікрорельєф всіх зразків стає більш вираженим, що свідчить про поступове збільшення товщини та ступеня полімеризації плівки. Інтенсивне зростання товщини плівки від 24 до 48 годин при використанні комбінаційного інгібітора свідчить, що цей період є основним етапом для гідролізу силану та формування метал-силоксанових

(Me-O-Si) зв'язків з поверхнею металу. Порівнюючи параметри топографії поверхні після 48 та 72 годин формування плівки можна відзначити, що відбувається зміна значень R_a та R_z . Поверхня має більш шорстку поверхню, що узгоджується з результатами скануючої електронної мікроскопії та підтверджує припущення про багатошаровість плівки. Наявність виступів свідчить про формування областей на поверхні сталі, що могли утворитись в процесі кополімеризації. Отже, отримані результати підтверджують, що формування плівок відбувається поетапно протягом 24-72 годин з формуванням на поверхні металу багатошарової адсорбційно-полімерної плівки.

Для більш ґрунтовного підтвердження процесів кополімеризації на поверхні металу та дослідження механізму синергетичної дії інгібіторів отримано ІЧ-спектри з металевої поверхні в залежності від часу формування захисної плівки (рис. 6.29–6.32).

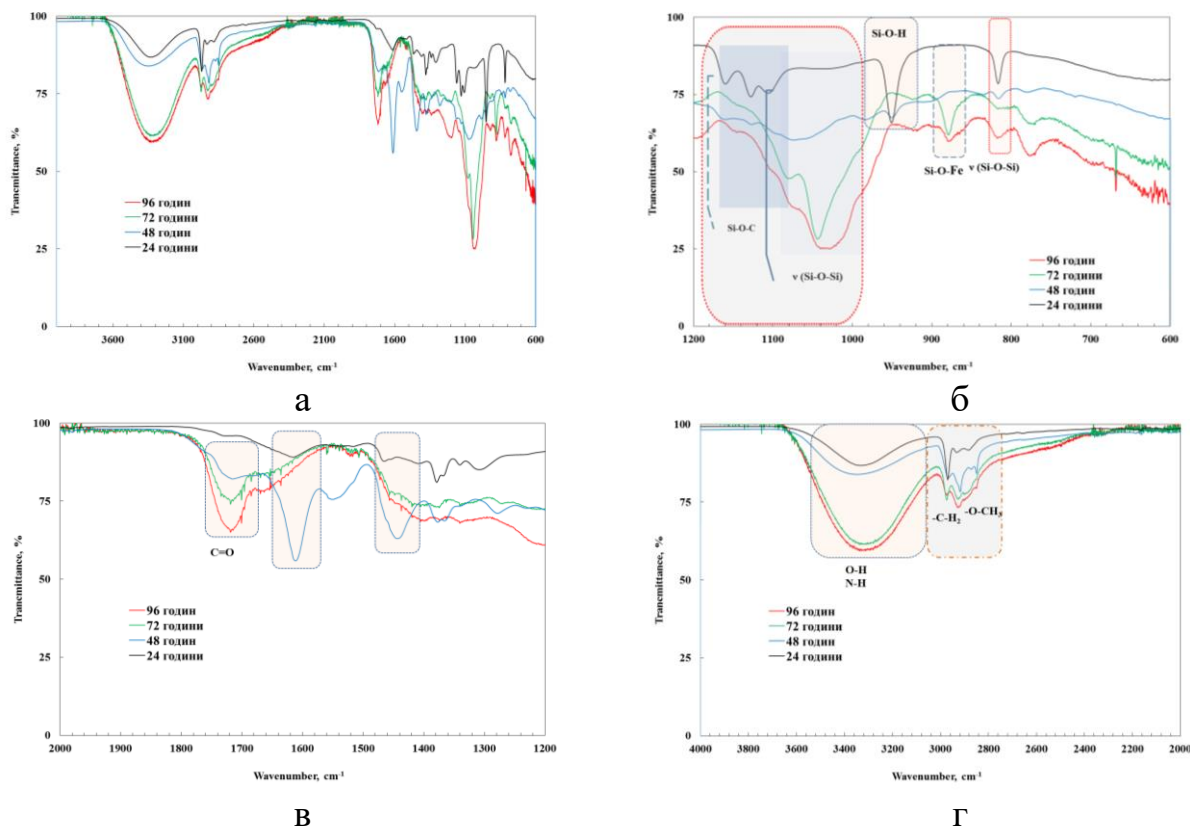


Рисунок 6.29 – ІЧ-спектри зі сталі 3 обробленої 24–96 годин КІ-ЕЖВ.

Після 24 годин формування плівки ідентифіковані піки, що є близькими до тих, що зафіксовані при використанні екстрактів. Чітко

простежується інтенсивна смуга поглинання групи C=O в діапазоні 1740–1720 cm^{-1} , що характерно аліфатичним альдегідам. Наявність спряження знижує коливання подвійних зв'язків C=C для ароматичних альдегідів до 1710–1685 cm^{-1} , а для α , β -ненасичених альдегідів до 1695–1660 cm^{-1} . Отже, адсорбція силану, гідроліз та поліконденсація на поверхні сталі відбувається сумісно з леткими сполуками рослинних екстрактів. Аналіз ІЧ-спектрів вказує, що для всіх досліджуваних комбінаційних інгібіторів вже після 24 годин формування плівки, ідентифіковано пік при 910 cm^{-1} , що є характерним для вібраційних коливань Si-O-H силанольної групи та підтверджує процес гідролізу силану на поверхні сталі і утворення силанольної реакційної групи. Вірогідно не всі реакційно активні Si-O-H групи силану залучені у формуванні плівки, тому пік Si-O-H групи у цей період інтенсивний. Аналіз піків у діапазоні довжин хвиль 1000–1200 cm^{-1} вказує на слабкі піки валентних коливань Si-O-C при 1159 та 1102 cm^{-1} . Також присутній слабкий пік валентних коливань зв'язків Si-O-Si при 803 cm^{-1} . Отримані результати вказують, що протягом 24 годин відбувається адсорбція летких сполук рослинного екстракту, взаємодія між частково полімеризованими молекулами рослинного екстракту та сполуками органосилану. Суттєві зміни при збільшенні часу формування плівки від 48 до 96 годин спостерігаються при детальному аналізі ділянки в діапазоні 1000–1200 cm^{-1} , що пов'язано з формуванням валентних асиметричних коливань атомів кремнію та кисню у місткових зв'язках $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$. Після 48 годин формування плівки присутній пологий пік при 1047 cm^{-1} в діапазоні 1000–1110 cm^{-1} , який характерний валентним коливанням зв'язків Si-O-Si та зменшений за інтенсивністю пік при 1142 cm^{-1} , що притаманний валентним коливанням Si-O-C. Отже, в період від 24–48 години відбувається процес поліконденсації молекул силанолу з формуванням силоксанових Si-O-Si ковалентних зв'язків внаслідок взаємодії сусідніх силанольних груп силанолу. При збільшенні часу формування плівки до 72 годин ідентифіковано пік при 876 cm^{-1} , що можна віднести до ковалентних метал-силоксанових Si-O-Fe зв'язків. Ідентифіковано два піки

Si-O-Si зв'язків при 1042 та 1079 cm^{-1} , що опосередковано вказує на декілька фактів. По-перше, про формування шарів гібридної структури зі збільшеними вмістом ковалентних силоксанових Si-O-Si зв'язків у складі циклічних силоксанових одиниць і довгих лінійних ланцюгів, а по-друге, про присутність валентних коливань Si-O-Fe та Si-O-C зв'язків. За відсутності гібридної структури спостерігається один пік при довжині хвилі близько 1090 cm^{-1} , що можна пояснити асиметричними валентними коливаннями зв'язку Si-O-Si. Вірогідно сумісна адсорбція та хімічна взаємодія силану з сполуками рослинної сировини призводить до формування Si-O-C зв'язків, але подальший процес кополімеризації силанолів обумовлює формування Si-O-Si зв'язків у структурі плівки, що і призводить до розщеплення піка.

При збільшенні часу формування плівки до 96 годин залишається присутнім пік, що характерний метал-силоксановим Si-O-Fe зв'язкам (пік при 871 cm^{-1}) та спостерігається суттєве збільшення піків, що відповідають валентним коливанням зв'язків Si-O-Si (пік при 1028 та 1075 cm^{-1}). Отже, в період від 72 до 96 годин формування плівки відбуваються більш виражені процеси полімеризації та поліконденсації. Спостерігається смуга валентних коливань зв'язку C-N в області 1360–1000 cm^{-1} , що, більш вірогідно, обумовлено наявністю в силані NH_2 групи. Закономірним є поступове збільшення інтенсивності поглинання піків, що характерні асиметричним $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ та симетричним $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ зв'язкам. Присутність смуги поглинання в області 3650–3670 cm^{-1} відповідає водневим зв'язкам гідроксильних груп. В процесі формування метал-силоксанових зв'язків можуть бути задіяні як всі три Si-OH групи, так вірогідно і одна чи дві. Саме варіативність можливого способу взаємодії силану з поверхнею металу й обумовлює надалі структуру сформованої захисної плівки. Однозначно наявність валентних коливань зв'язків Si-O-Si вказує на поліконденсацію молекул силану між собою, а наявність метал-силоксанових Si-O-Fe зв'язків та валентних коливань Si-O-C зв'язків про взаємодію з поверхнею сталі та леткими органічними сполуками рослинних екстрактів, відповідно.

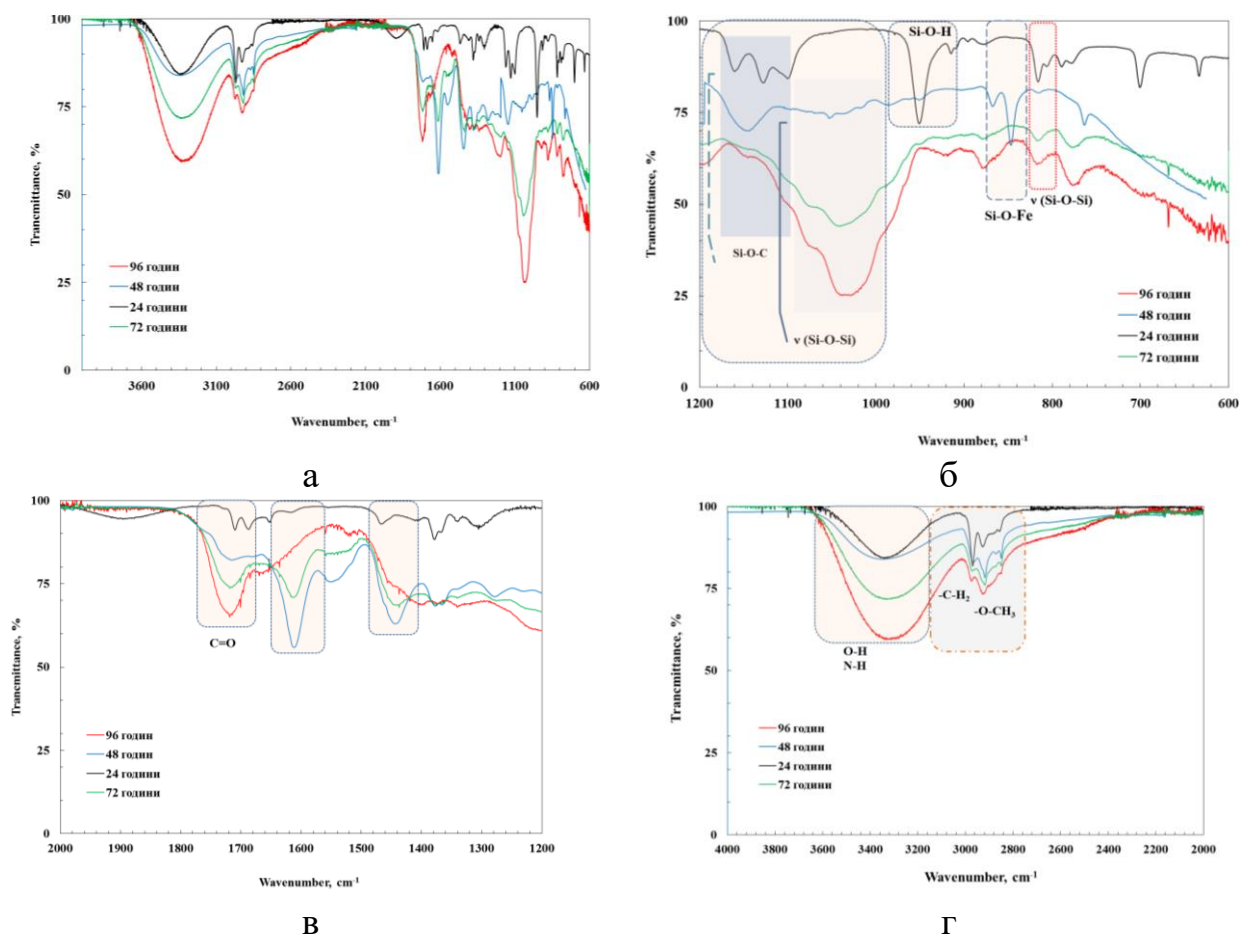


Рисунок 6.30 – ІЧ-спектри зі сталі 3 після 24-96 годин обробки КІ-ЕЖА

В період 24-48 годин відбувається адсорбції летких сполук рослинного екстракту, адсорбція силану та його гідроліз з утворення молекул трисиланолу, взаємодія між хемосорбованими/частково полімеризованими молекулами рослинного екстракту та сполуками органосилану і формування Si-O-C зв'язків, та одночасна полімеризація силанолів з утворенням силоксанових олігомерів з утворенням силоксанових Si-O-Si ковалентних зв'язків. Цей базовий шар відповідає за інгібування корозійного процесу. Зовнішній (фінішний) силоксаново-силанольний бар'єрний шар плівки зі структурою більшої щільності формується внаслідок взаємодії сусідніх силанольних груп з утворенням силоксанових Si-O-Si ковалентних зв'язків, що є продуктом реакції поліконденсації молекул силанолу. Отримані результати гармонізуються з результатами ІЧ-спектральних та мікроскопічних досліджень, що підтверджують поетапність формування плівки більш вірогідно двошарової та полімерної.

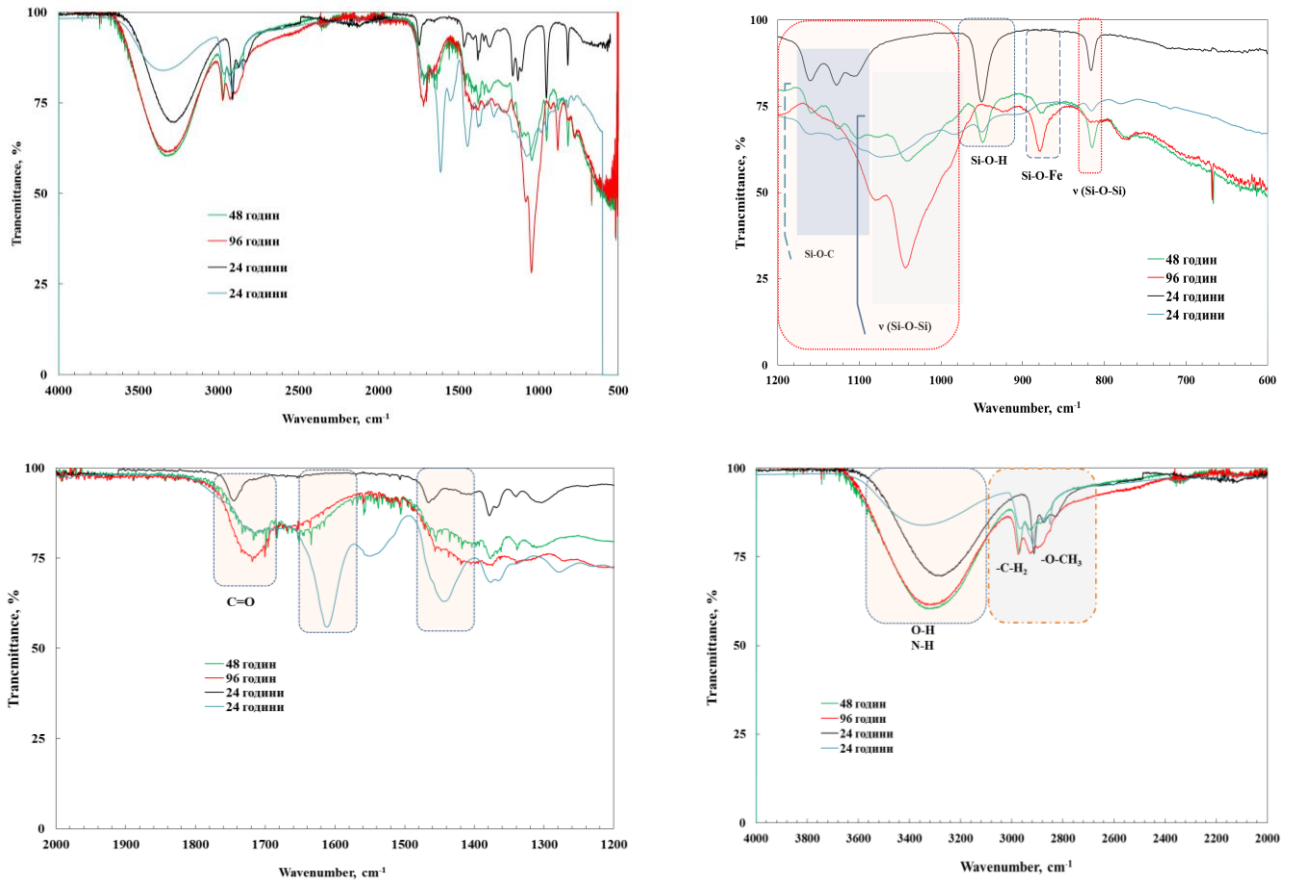


Рисунок 6.31 – ІЧ-спектри зі сталі 3 після 24-96 годин обробки КІ-ЕЖП

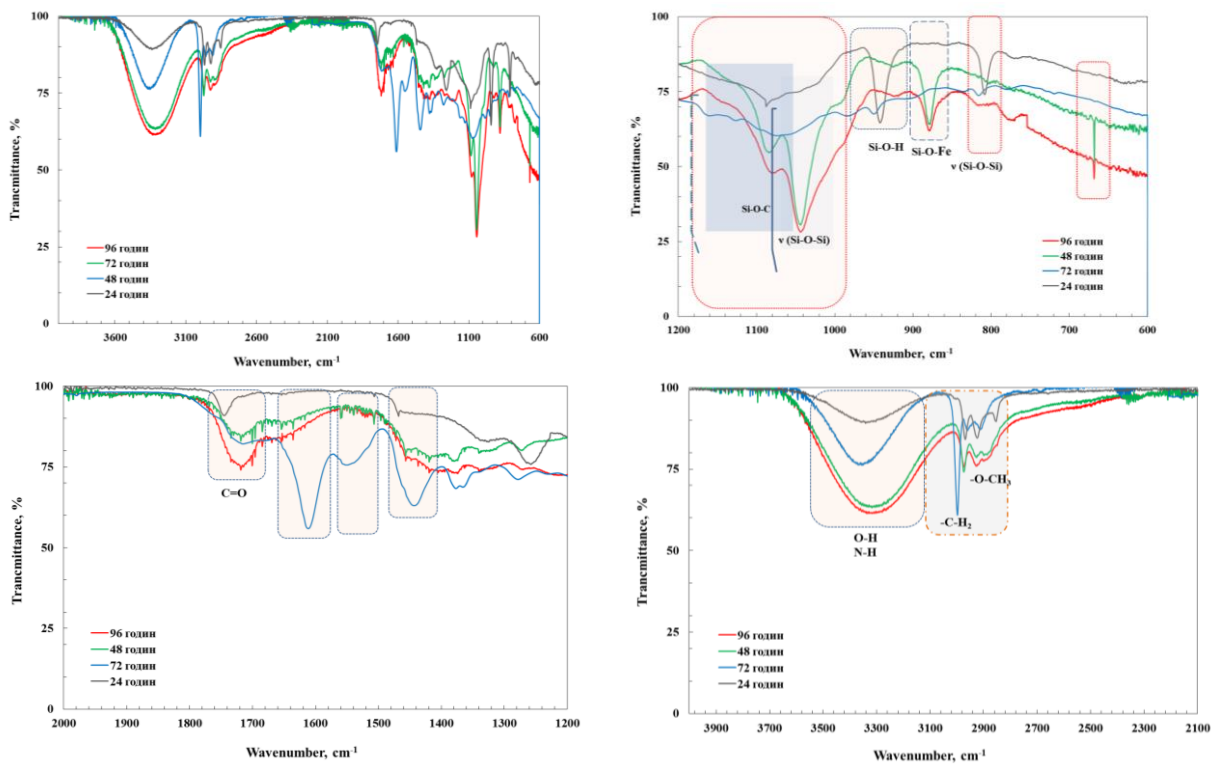


Рисунок 6.32 – ІЧ-спектри зі сталі 3 після 24–96 годин обробки КІ-ЕЖТ.

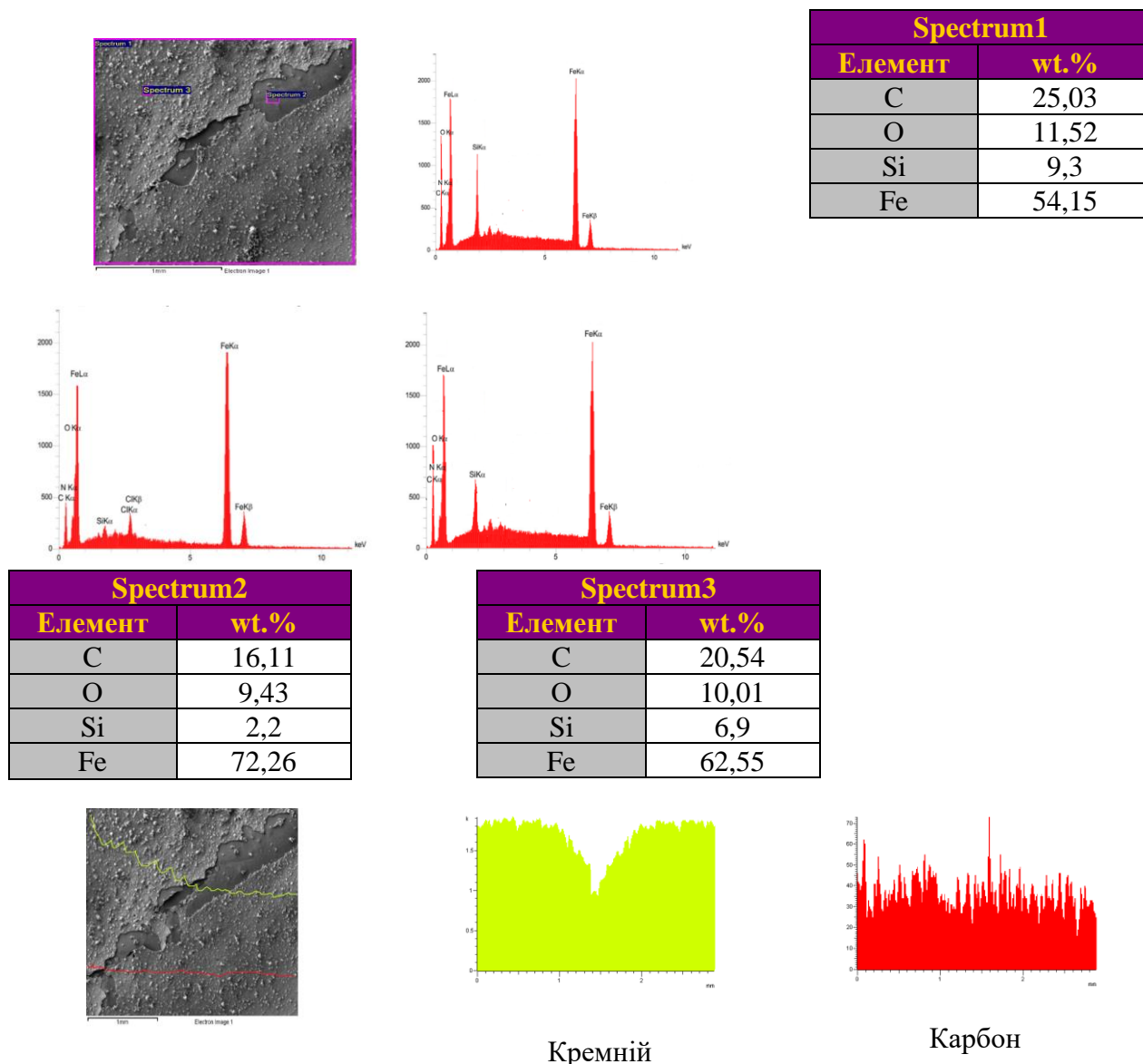


Рисунок 6.33 – СЕМ-зображення поверхні сталі 3 та EDX точкового спектра та профіль після 96 годин формування захисної плівки комбінаційним ІК-ЕЖВ та 10 діб прискорених корозійних випробувань в умовах періодичної конденсації вологи.

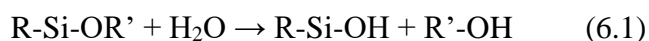
Такі висновки підтверджуються наведеними в роботі результатами СЕМ поверхні після корозійних випробувань, де і прослідковується як мінімум двошарова будова із різною структурою та елементним складом. Для одного з дослідних зразків були проведені мікроскопічні дослідження поверхні після прискорених корозійних випробувань (рис. 6.33) в умовах періодичної конденсації вологи. Аналіз поверхні свідчить, що є ділянки на яких чітко видно пошаровість сформованої структури. Нижній шар за

структурою близький до того, що був ідентифікований при формуванні плівок комбінаційними інгібіторами на перших етапах. EDX точкового спектра та профіль свідчать про зміну елементного складу, де вміст кремнію різко зменшується. Отже, отримані результати додатково підтверджують, що при використанні інгібітора на поверхні металу відбувається формування як мінімум двошарової плівки, за природою близькою до полімерної. Вірогідно в кінетиці формування захисної плівки комбінаційними складами можна виділити два основних етапи при яких формуються два основних шари. Внутрішній щільний нанорозмірний шар цієї плівки утворюється як результат взаємодії між хемосорбованими/частково полімеризованими молекулами рослинного екстракту та органосилану. Цей шар відповідає за інгібування корозійного процесу. Зовнішній, силоксаново-силанольний бар'єрний шар плівки, зі структурою високої щільності, формується внаслідок взаємодії сусідніх силанольних груп з утворенням силоксанових Si-O-Si ковалентних зв'язків, що є продуктом реакції поліконденсації молекул силанолу (рис. 6.34).

Результати проведених досліджень дали змогу сформулювати певні факти щодо встановлення механізму формування захисної плівки комбінаційними інгібіторами та розділити на три основних етапи:

На першому (до 12 годин) відбувається адсорбція/хемосорбція летких сполук рослинних екстрактів.

На другому етапі (12–24 години) відбувається подальша адсорбція летких сполук рослинних екстрактів, при цьому відбувається адсорбція, гідроліз силану та реакція конденсації з поверхнею сталі та/або поліконденсації між молекулами силану та/або з леткими сполуками рослинних екстрактів. Тобто гідролізована алкокси група здатна до утворення реакційної силанольної групи (Si-O-H), яка вступає в реакцію/хімічна адсорбція з гідроксильною групою на поверхні металу, з утворенням метал-силоксанових (Me-O-Si) зв'язків між поверхнею металу та силаном.



(реакція гідролізу)



(хімічна адсорбція з поверхні металу, реакція конденсації з поверхнею металу)

При цьому сумісно відбувається поліконденсації молекул силанолу, внаслідок взаємодії сусідніх силанольних груп Si-OH з утворенням олігомерів з лінійними ланцюгами із силоксановими Si-O-Si ковалентними зв'язками. Також відбувається реакція поліконденсації між молекулами силану з леткими сполуками рослинних екстрактів із формуванням Si-O-C зв'язків.



(реакція конденсації між молекулами)

На третьому етапі відбувається в більшій мірі формування силоксаново-силанольного бар'єрного шару плівки, що є продуктом реакції поліконденсації молекул силанолу, внаслідок взаємодії сусідніх силанольних груп (Si-O-H) з утворенням силоксанових (Si-O-Si) ковалентних зв'язків у складі довгих лінійних ланцюгів.

Отже, розроблені комбінаційні суміші при їх використанні як інгібітори 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, яка ефективніше гальмує проникнення кисню до поверхні металу. Таким чином в обох корозійних середовищах формування захисної плівки комбінаційними інгібіторами відбувається за складним ступінчастим адсорбційно-полімеризаційним механізмом.

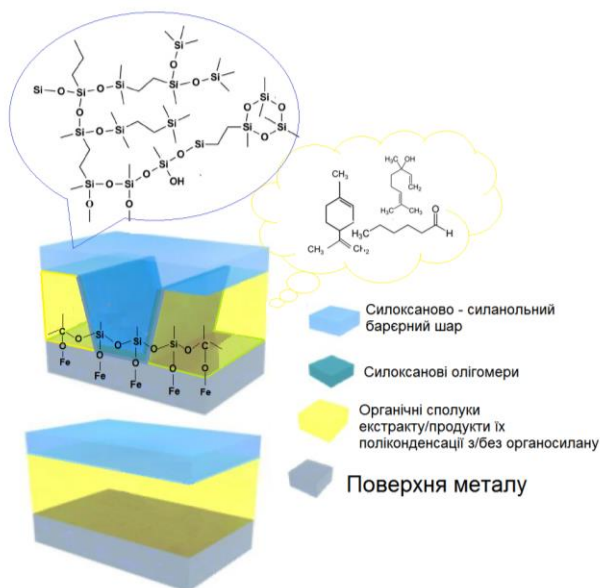


Рисунок 6.34 – Схематичне зображення структури захисної плівки на поверхні металу, що формується комбінаційними інгібіторами у атмосферному середовищі.

6.2.3 Оцінка ефективності дії комбінаційних інгібіторів відносно кольорових металів

Попередньо прогнозна оцінка адсорбційної активності органічних молекул, а отже, здатність до хемосорбції згідно з літературними даними була оцінена за індексами реакційної здатності (ІРЗ), отриманими КХР, коли враховували електронні і енергетичні характеристики як інгібітора, так і металу. Ґрунтуючись на них, експериментально підтвердили, твердження, що для металу і його оксидів (сталі) залежність адсорбції молекул органічних сполук, а як наслідок і інгібувальної, від перших потенціалів іонізації проходить через максимум, який має назву “резонансного потенціалу” (I_p) металу. Відповідно до загальновизнаних тверджень здатністю захищати сталь від корозії володіють сполуки, що адсорбуються на ділянках з $I_p = 9,4-9,6$ eV (адсорбції на чистій поверхні металу), 7,9 eV (максимальною адсорбцією молекул на поверхні оксидів). Здатність захищати мідь від корозії мають сполуки, які адсорбуються на поверхні з $I_p = 7,2; 7,9$ та 9,5 eV [384, 386-387]. Резонансний потенціал 7,2 eV відповідає, на думку цих

авторів, адсорбції на чистій поверхні міді, а значення 7,9–9,5 eV відносяться до появи екстремумів, пов'язаних з максимальною адсорбцією молекул на поверхні оксидів. Зауваживши, що вироби із міді та мідних сплавів, вже мають окиснену поверхню, діапазон резонансний потенціал яких знаходиться у межах значень I_p , що відповідають чистій поверхні сталі та поверхні оксидів. Тому очікувано розроблені інгібітори мають проявити інгібуючу дію відносно і міді/мідних сплавів.

Аналіз результатів прискорених корозійних випробувань (табл. 6.16) свідчить, що комбінаційні інгібітори захищають мідь та латунь від корозії в умовах періодичної конденсації мінералізованої плівки вологи ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$). Ступінь захисту, знаходиться в межах 98–99 %, що дозволяє рекомендувати цей вид багатфункціональних інгібіторів і для захисту міді та її сплавів від атмосферної корозії.

Таблиця 6.16 – Показники швидкості корозії металів (періодична конденсація вологи, 40 °С) при використанні комбінаційних інгібіторів як ЛІАК після 60 діб експерименту

Метал	Інгібітор	Показники швидкості корозії		
		$K_m 10^{-3}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	Z, %	γ
Мідь	КІ-ЕЖВ	0,104	97,7	27,98
	КЕ-ЕЖП	0,119	97,7	25,7
	КІ-ЕЖТ	0,123	99,1	24,13
	БТА	0,126	95,57	23,14
	Без інгібітора	2,91	-	-
Латунь	КІ-ЕЖВ	0,114	95,02	20,09
	КЕ-ЕЖП	0,144	93,72	15,93
	КІ-ЕЖТ	0,110	95,21	20,87
	БТА	0,127	94,45	18,1
	Без інгібітора	2,34	-	-

Натурні випробування проводили в умовах морської вологої атмосфери (м. Бердянськ) при пакуванні у поліетиленові чохла при використанні лінасілю (рис. 6.35).

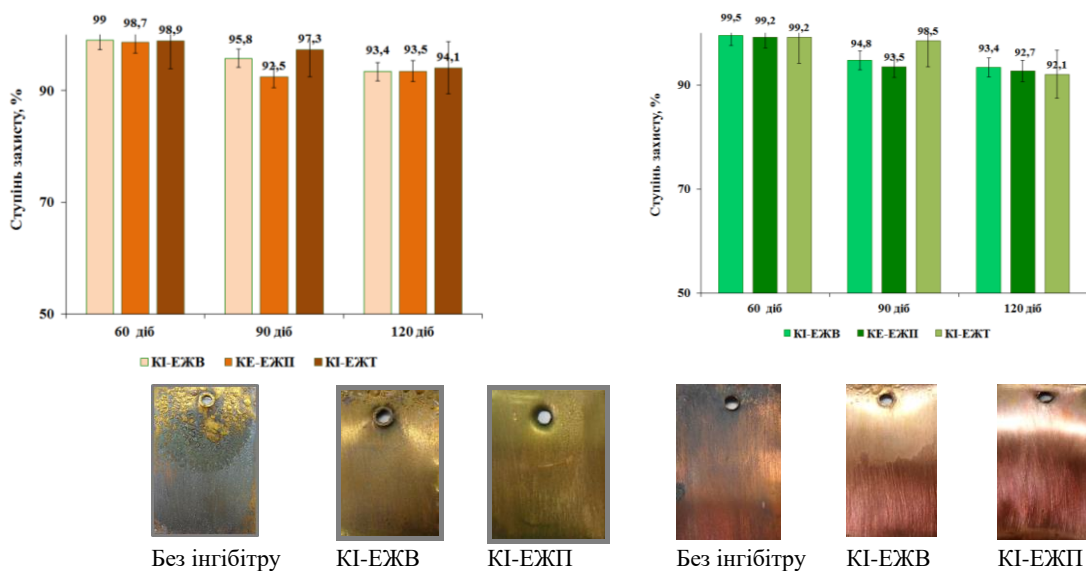
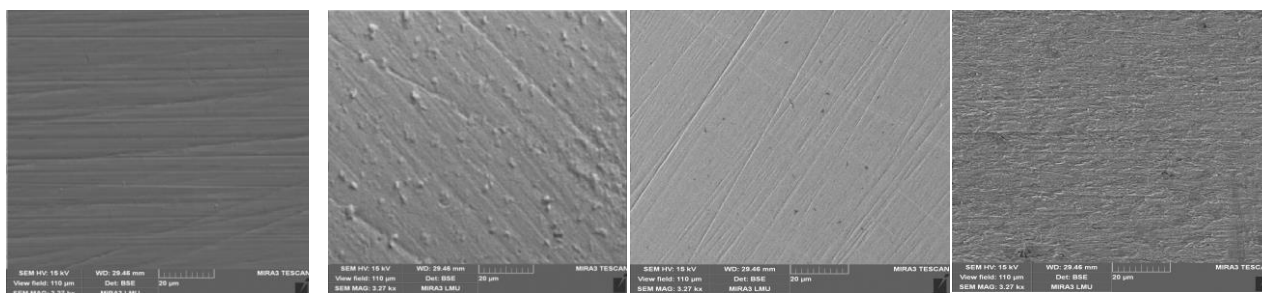


Рисунок 6.35 – Результати натурних випробувань ефективності дії комбінаційних інгібіторів відносно міді та латуні (пакування у поліетилен із лінасілем) в умовах морської вологої атмосфери (м. Бердянськ).

Отримані дані підтвердили високу ефективність комбінаційних інгібіторів, як універсальних інгібіторів атмосферної корозії, що захищають як чорні, так і кольорові метали. В атмосферних умовах корозія міді та латуні протікає за участі молекулярного кисню. При цьому її інтенсивність за наявності на поверхні металу різних за товщиною шарів електроліту може визначати або швидкість анодного розчинення металу (товщина шару електроліту менше 10 μm), або швидкість катодного процесу відновлення атмосферного кисню (товщина шару електроліту більше 20–30 μm). Під час пришвидшених корозійних випробувань на поверхні міді циклічно утворювалася різна за товщиною плівка конденсованої вологи. Тому корозію тут може контролювати і швидкість анодного і катодного процесів. До витримки поверхні міді в атмосфері інгібіторів можна виділити тільки сліди подряпин, які залишилися після полірування металу (рис. 6.34). А на поверхні мідних зразків після витримки впродовж 24 години в парі летких сполук інгібітору сформувалася захисна плівка (рис. 6.34 б).



а

б

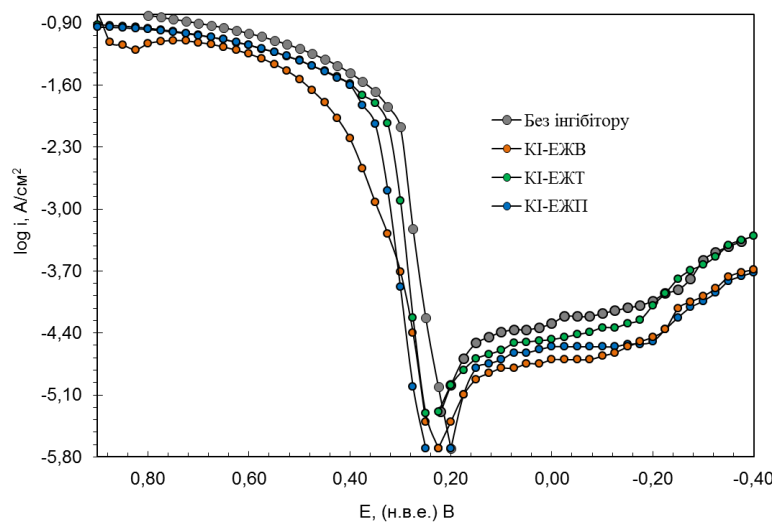
в

г

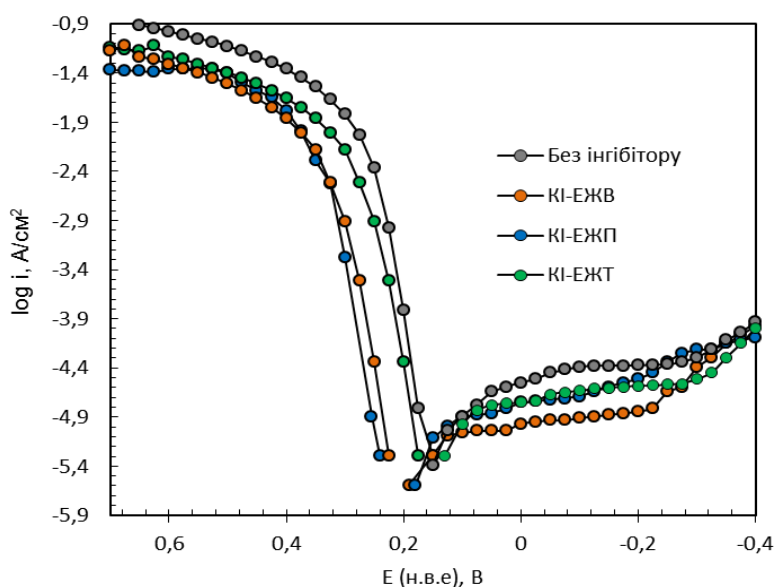
Рисунок 6.36 – Морфологія поверхні мідних (а-б) та латунних зразків (в-г) (10 μm): після механічної підготовки (а), після 96 годин формування плівки (б, г)

Можна зафіксувати також вкраплення зародків плівки, що розташовані рівномірно і мають діаметр, який в декілька разів перевищує товщину поверхні. Формування зародків, вірогідно, пов'язано з тим, що органічні сполуки екстракту (першочергово, спирти альдегіди) спочатку адсорбуються на найбільш адсорбційно-активних окиснених ділянках (активних центрах). Поступово вони перетворюються в хемосорбовані асоціати із іонами міді, які спричиняють адсорбцію інших сполук. Оскільки в газовій фазі окремі органічні сполуки екстракту не взаємодіють між собою, а під час послідовної адсорбції на міді починають взаємодіяти, то можна вважати, що первинні поверхневі хемосорбовані сполуки із міддю набувають властивостей каталізаторів, які допомагають виникненню плівок спочатку навколо активних центрів. З часом зародки заповнюють вільні ділянки поверхні, утворюючи суцільну плівку і, яка і захищає мідь від атмосферної корозії. Так морфологія поверхні після 72 годин формування чітко вказує на утворення більш товстих шарів, що за природою близькі до тих, що формуються сполуками класу триалкоксисиланів. Отже, можна стверджувати, що формування плівок з комбінаційних інгібіторів на поверхні міді, подібно до сталі, також досить складне і багатоступеневе. В результаті, утворюються адсорбційно-полімеризаційні плівки, до складу яких можуть входити як хімічні сполуки міді, природні органічні сполуки екстрактів/ продукти їх

хімічної взаємодії, молекули води, так і утворені полімерні структури продуктів взаємодії природних органічних сполук та триалкоксисілану.



а



б

Рисунок 6.37 – Поляризаційні анодна та катодна криві на міді (а) та латуні (б) 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 96 годин обробки леткими сполуками інгібіторів.

Проведено електрохімічні дослідження із використанням комбінаційних складів. Вивчаючи вплив плівок інгібіторів на швидкість парціальних електродних процесів анодного окиснення міді і латуні та катодного відновлення молекулярного атмосферного кисню в розчині у присутності захисних плівок виявили, що незалежно від типу інгібітора,

відбувається гальмування як анодної, так і катодної реакцій корозійного процесу. Виникнення на катодних поляризаційних кривих (рис. 6.37), знятих на міді без попередньо сформованої плівки деяких максимумів у межах кінетичної ділянки потенціалів свідчить, що одночасно із відновленням кисню, яке в умовах атмосферної корозії міді протікає на граничному струмі, відбуваються також і інші процеси, наприклад, відновлюються продукти корозії, які утворилися під час формування плівки. Відповідно до досліджень представлених зарубіжними вченими, що такими речовинами можуть бути оксиди і гідроксиди одно- і двовалентної міді, зокрема Cu_2O , CuO . При використанні інгібіторів після формування плівки на катодних поляризаційній кривих виникає зменшення густини струму в межах потенціалів від 0,1 до $-0,025$ В. Характер цієї кривої для якої гранична густина струму в 1,5 рази менша, ніж катодного струму для чистої поверхні міді, вказує на те, що плівка гальмує відновлення кисню, що плівка гальмує проникнення кисню і вологи до поверхні металу. В присутності на поверхні міді плівки ІК густина анодного струму зменшується. Зміна нахилу анодних поляризаційних кривих в присутності плівки в межах досліджуваних потенціалів не спостерігається, і вказує, що процес утворення поверхневих сполук контролюється однією стадією. При використанні інгібіторів після формування плівки на поверхні латуні на катодних поляризаційній кривих виникає зменшення густини струму в межах потенціалів від 0,1 до $-0,02$ В. В присутності на поверхні латуні плівки ІК густина анодного струму також зменшується (рис. 6.38 б). Результати гравіметричних та мікроскопічних досліджень свідчать, що у нейтральних водних середовищах КІ також забезпечує протикорозійний захист кольорових металів, формуючи на поверхні захисну плівку (табл. 6.17, 6.18, рис. 6.38). Таким чином на основі сукупності корозійно-електрохімічних, прискорених, натурних випробувань доведена протикорозійна ефективність комбінаційних інгібіторів як летких інгібіторів атмосферної корозії міді та латуні ($Z = 98-99\%$).

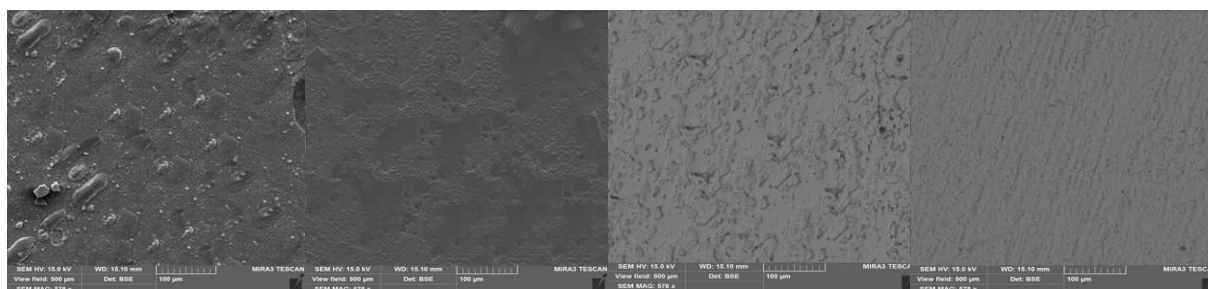
Таблиця 6.17 – Показники швидкості корозії металів у водних середовищах без використання інгібіторів (15 діб)

Метал	Швидкість корозії, $\text{г/м}^2 \times \text{год}$			
	Середовище без інгібітору			
	Водопровідна вода	№1	№3	№5
Мідь М-2	0,0068	0,0362	0,0233	0,0308
Латунь Л 63	0,0063	0,0374	0,0324	0,0389

Таблиця 6.18 – Показники швидкості корозії металів та ступінь захисту у водних середовищах із КІ-ЕЖВ (15 діб)

Метал	Водне середовище	Швидкість корозії, $\text{г/м}^2 \times \text{год}$	γ	Z, %
Мідь М-2	Водопровідна вода	0,0010	6,8	85,2
	№1	0,0102	3,5	82,3
	№3	0,0081	2,8	80,2
	№5	0,0078	3,9	74,6
Латунь Л 62	Водопровідна вода	0,0012	4,4	80,9
	№1	0,0075	4,9	79,9
	№3	0,0074	4,3	77,2
	№5	0,0089		77,0

Отже, при необхідності захисту від атмосферної корозії металовиробів із чорних металів, що у складі комплектування можуть містити деталі із мідних сплавів, стимулювання корозійних процесів цих складових не відбуватиметься.



а

б

в

г

Рисунок 6.38 – Морфологія мідних (а-б) та латунних зразків (в-г) ($100 \mu\text{м}$) після 15 діб витримки у водному середовищах №1 із КІ-ЕЖВ (0,3 мл/л).

Висновки до розділу 6

Розроблено високоефективні інгібіторні композиції комплексної дії на основі екстрактів жомів плодово-ягідних культур та триалкоксисилану, які можна використовувати для запобігання корозії сталі та кольорових металів (мідь, латунь) у водно-сольових нейтральних розчинах, та як леткі інгібітори для тимчасового протикорозійного захисту від атмосферної корозії.

Використовуючи комплекс корозійно-електрохімічних, мікроскопічних та ІЧ спектральних методів досліджень встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук комбінаційних інгібіторів, що формують адсорбційно-полімеризаційний шар з поверхнею. Встановлено, що процес формування захисної плівки комбінаційними інгібіторами має пролонгований характер, без екстремумів ефективності дії, який відбувається протягом 48–96 годин як у корозійно-агресивних водних так, і атмосферному середовищах.

Дослідження електрохімічної поведінки сталі при використанні запропонованих комбінаційних інгібіторів вказує, що вони, порівняно із рослинними екстрактами більшою мірою впливають на катодний процес, що пов'язано з полімеризацією захисного шару й утворенням плівки з екрануючими (бар'єрними) властивостями, що підвищує поляризацію катодних та анодних реакцій корозійних процесів.

Дослідження впливу плівок інгібіторів на швидкість парціальних електродних процесів анодного окиснення міді та латуні та катодного відновлення молекулярного атмосферного кисню в розчині у присутності захисних плівок виявили, що незалежно від типу інгібітора, відбувається гальмування як анодної, так і катодної реакцій корозійного процесу.

Методами корозійно-електрохімічних та ІЧ-спектральних досліджень сумісно з атомно-силовою та скануючої електронної мікроскопії з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією поверхні, встановлено, що синергетичне збільшення протикорозійної дії комбінаційних складів при їх використанні як інгібітор атмосферної корозії сталі полягає в етапному/поступовому формуванні на поверхні металу багаточислової

адсорбційно-полімеризаційної плівки. Основний, нанорозмірний шар цієї плівки (45–90 нм) утворюється як результат адсорбції летких сполук рослинного екстракту, взаємодії між хемосорбованими/частково полімеризованими молекулами рослинного екстракту та сполуками органосилану, та одночасної полімеризацією силанолів з утворенням силоксанових олігомерів. Цей базовий шар відповідає за інгібування корозійного процесу. Зовнішній, силоксаново-силанольний бар'єрний шар плівки, зі структурою високої щільності, формується внаслідок взаємодії сусідніх силанольних груп (з утворенням силоксанових Si-O-Si ковалентних зв'язків, що є продуктом реакції поліконденсації молекул силанолу).

Синергетичне підвищення протикорозійної дії комбінаційних складів при їх використанні у нейтральному водному середовищі полягає у формуванні на поверхні металу плівки, що складається із хемосорбованих молекул рослинного екстракту/сполук їх хімічного перетворення та продуктів їх кополімеризації з органосиланом, що обумовлює формування гібридної/сітчастої структури плівки, яка містить ковалентні силоксанові зв'язки Si-O-Si у складі циклічних силоксанових одиниць та довгих лінійних ланцюгах, так і валентні коливання метал силоксанових зв'язків Si-O-Fe та Si-O-C. Сформовані захисні плівки забезпечують ефект захисної післядії, що зберігається після перенесення сталі у неінгібований розчин.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях [326, 343, 367- 372]

РОЗДІЛ 7

ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ІНГІБІТОРІВ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ У ПРАКТИЦІ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ

За результатами лабораторних досліджень розроблені інгібітори комплексної дії на основі природних органічних сполук продемонстрували високу ефективність інгібувальної дії у корозійно-агресивному водному середовищі при кімнатній температурі та в інтервалі температур (30–40 °C) у статичних умовах та у потоці рідини (динамічні/циркуляційна система) при 20 °C та при підвищених температурах (30–55 °C), а також у повітряних середовищах, а саме в умовах атмосферної корозії із широким діапазоном кліматичних умов (при підвищеній температурі та вологості із конденсацією вологи та без), що дає змогу їх рекомендувати до дослідно-промислових та промислових випробувань/використання.

Висока ефективність дії у корозійно-агресивних нейтральних водних середовищах свідчить про доцільність/можливість їх використання для забезпечення надійної та безперебійної роботи систем наступних типів:

- системи промислового оборотного водопостачання (закритих систем оборотного водопостачання).
- відкритих та закритих систем водоохолодження на різних підприємствах (стабілізаційної обробки води оборотних охолоджувальних циклів).

2. Багато сучасних виробничих процесів вимагають використання значних обсягів води, тому оборотне водопостачання підприємств набуває все більшого поширення. Такі системи водопостачання особливо актуальні у таких галузях: 1. Підприємства металургійної галузі система оборотного водопостачання активно використовується у процесах газоочищення. Вода після використання значно нагрівається та містить безліч сторонніх включень. Зазвичай у такій системі використовують три ступені очищення – охолодження, відстоювання та фільтрація. Після цього вода придатна для повторного використання в системах газоочищення. На етапі охолодження та

відстоювання (Очищення води у відстійниках, підживлення води через сітчасті фільтри) використовують реагенти для запобігання корозійного руйнування обладнання.

3. Підприємства у галузі машинобудування. У цій галузі система оборотного водопостачання дає можливість довести економію споживання чистої (забірної) води до 90%. Водночас використовується вода як для приготування супутніх технологічних розчинів, так і для статичного промивання деталей (водоструминної обробки, як добавка до мийних засобів) На другому етапі широко використовуються реагенти для забезпечення надійної та безперебійної роботи промивного обладнання та запобігання корозії напівфабрикатів/виробів перед наступною технологічною операцією. Відкриті та закриті системи водоохолодження є не від'ємною частиною більшості підприємств різних галузей. У закритій системі водоохолодження на різних підприємствах утворення накипу не представляє великої проблеми, тому що вимоги до якості води в системах цього типу є досить високими, а об'єм води практично не змінюється. Застосування реагентів для підготовки води в закритих системах охолодження це перш за все водоохолоджувальні цикли технологічного обладнання. Водоохолоджувальні цикли містять теплообмінні апарати, що є найпоширенішим типом технологічного обладнання більшості виробництв. Понад 50 % сучасних теплообмінників на застарілих підприємствах виконано з маловуглецевих сталей, їх термін служби не перевищує трьох років. Понад 80 % випадків виходу з ладу водоохолоджуваних апаратів пов'язано з корозією теплообмінних поверхонь (труб і трубних ґраток) з боку води, що охолоджує. Використання інгібіторів корозії є ефективним і економічно виправданим засобом протикорозійного захисту в таких системах.

Інгібітори із підтвердженою ефективністю дію у нейтральних водних середовищах використовують як присадка до мастильно-охолоджуючих рідин (МОР)/змащувально-охолоджувальні рідини (ЗОР).

Висока ефективність дії в умовах лабораторних досліджень періодичної конденсації вологи, що моделює умови атмосферної корозії свідчить про доцільність їх використання для захисту від корозії:

- при тимчасовому зберіганні та транспортуванні металевих виробів в атмосфері повітря у широкому діапазоні температур навколишнього середовища, особливо в умовах середньої кліматичної зони у закритих контейнерах або герметичних пластикових упаковках. При необхідності довгострокового захисту замкнутих об'ємів та внутрішніх порожнин теплообмінного обладнання; антикорозійного захисту внутрішньої поверхні ємнісного обладнання в період простою, зберігання та транспортування.

- як присадка до лакофарбових покриттів для підвищення захисту металів від атмосферної корозії.

Перед промисловими випробуваннями бажаним є проведення лабораторних досліджень з порівняльного аналізу ефективності дії розроблених інгібіторів із комерційними аналогами для визначення рівня ефективності їхньої дії і встановлення робочих концентрацій у модельних/технічних водних розчинах.

7.1 Порівняння розроблених інгібіторів комплексної дії з промисловими комерційними аналогами

Для підтвердження науково-прикладної новизни результатів дослідження проведено порівняння їхніх показників інгібувальної дії з існуючими аналогами у вітчизняній практиці протикорозійного захисту. Проведено порівняльні дослідження ефективності розроблених інгібіторів з закордонними, а саме реагентами серії «CG», які є розробкою проектно-інжинірингової компанії АКВА-ХОЛДИНГ, а виробником — ТОВ «Пологівський хімічний завод «Коагулянт» (м. Пологи, Запорізька обл.) та компанії INTS WATER (Великобританія). Оцінка інгібуючих властивостей промислових реагентів серії «CG» проведена у межах договірної науково-

дослідної роботи «Визначення ефективності інгібіторів корозії та солевідкладення реагентів ITSWATER™» Договір № 28-17 від 01.12.2017 р. Системи оборотного водопостачання включають застосування реагентів для підготовки води в закритих/відкритих системах охолодження (водоохолоджувальні цикли технологічного обладнання, закриті оборотні цикли в металургійному виробництві). Відповідно до ТУ виробника протикорозійна ефективність інгібіторів змінюється в залежності від температури, концентрації та рівня упарювання води (при умові відкритих систем охолодженнь/градирні) в якій вони застосовуються. Рекомендовані параметри досліджень: 1) використання дніпрові води із коефіцієнтом упарювання–2 в діапазоні температур 30–50°C, концентрація 0,5–1,5 мл/л. (моделювання відкритої системи водоохолодження) (CG-710, CG-715, CG-717, CG-720, CG-725 CG-719); 2) використання модельного розчину № 5 при температурі 30–60 °C, концентрація 1,5 мл/л (моделювання закритої системи водоохолодження) (CB-846, CG-729). Результати корозійних випробувань сталі 3 в нейтральному водному середовищі (дніпрово вода, коефіцієнт упарювання-2) із вмістом інгібіторів серії CG було передано заявнику та складено акт про виконання роботи, підготовлено звіт. Отриманні результати є критеріальним параметром для оцінки інгібувальної дії розроблених інгібіторів корозії. Оцінку захисних властивостей розроблених інгібіторів на основі природних органічних сполук (КІ-ЕЖВ, КІ-ЕЖА, КІ-ЕЖП, КІ-ЕЖТ) проведено у вище зазначених умовах. Результати корозійних випробувань у водному середовищі (дніпрово вода, коефіцієнт упарювання–2) із вмістом інгібіторів серії CG та розроблених інгібіторів за температури 30–60 °C представлено у табл. 7.1. Використання розроблених комбінаційних сумішей не поступаються ефективністю дії промисловим аналогам серії «CG».

Порівнюючи ефективність протикорозійної дії розроблених інгібіторів із комерційними реагентами для інгібування корозії та солевідкладення видно, що при підвищенні температури до 50 та 65 °C розроблені інгібітори також є ефективними (Ступінь захисту 92–94 %) (табл. 7.2).

Таблиця 7.1 – Гравіметричні дослідження швидкості корозії сталі за температури 30, 50, 60 °С, тривалість корозійних випробувань 21 доба (концентрація інгібіторів 0,5 мл/л)

Інгібітор	Температура	Швидкість корозії, г/м ² ×годину	Ступінь захисту, %	Коефіцієнт гальмування γ
CG - 710	30	0,0066	68,69	3,19
	50	0,0430	53,91	2,16
	60	0,0285	60,55	2,53
CG - 715	30	0,0148	29,67	1,25
	50	0,0837	14,94	1,17
	60	0,0600	16,95	1,20
CG - 717	30	0,0039	81,70	5,37
	50	0,0266	72,90	3,69
	65	0,0144	80,03	5,00
CG - 720	30	0,0037	82,65	5,77
	50	0,0284	71,12	3,46
	60	0,0272	79,32	2,65
CG - 725	30	0,0064	69,91	3,26
	50	0,0272	67,77	3,10
	60	0,0223	69,06	3,2
CG - 719	30	0,8344	-	-
	50	1,3190	-	-
	60	1,9197	-	-
КІ-ЕЖВ	30	0,0006	97,15	35,14
	50	0,0045	94,66	18,73
	60	0,058	91,92	12,37
КІ-ЕЖА	30	0,0012	94,30	17,57
	50	0,0070	91,66	11,99
	60	0,064	91,20	11,37
КІ-ЕЖП	30	0,0015	92,95	14,19
	50	0,0060	92,88	14,05
	60	0,070	90,25	10,26
КІ-ЕЖТ	30	0,0018	91,59	11,90
	50	0,0067	92,07	12,61
	60	0,067	90,75	10,79
Без інгібітору корозії	30	0,0211		
	50	0,0844		
	60	0,0722		

Електрохімічним методом проведено порівняльну оцінку захисної здатності двох промислових інгібіторів (CG-717 та 719) та розробленого інгібітора КІ-ЕЖВ. Миттєві значення швидкості корозії після 90 годин випробувань знижуються до 45–50 мкм/рік. В середньому після 50 годин випробувань швидкість корозії сталі стає сталою і практично не змінюється.

Результати досліджень представлені в таблиці рис. 7.1. Отримані результати свідчать, що розроблений інгібітор не поступається ефективністю дії комерційним аналогам.

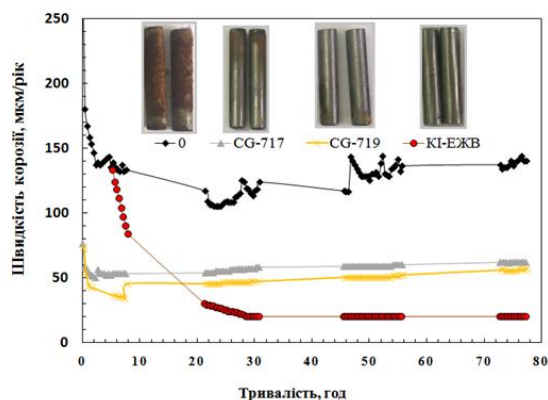


Рисунок 7.1– Миттєві значення швидкості корозії сталі у нейтральному водному розчині (дніпровога вода) із вмістом інгібіторів (концентрація 1,5 мг/л, температура випробувань 30 °С)

Результати корозійних випробувань сталі Ст 3 в нейтральному водному середовищі (модельний розчин № 5, що імітує умови закритого контуру водоохолоджувальної системи) із вмістом інгібіторів серії «CG», «CB» і розроблених інгібіторів представлені в табл. 7.2. Розроблені інгібітори не поступаються ефективності дії промисловим комерційним аналогам серії «CG» та «CB» у системі. Електрохімічним методом проведено порівняльну оцінку захисної здатності двох промислових інгібіторів (CB-846 та 729) з розробленими інгібіторами в умовах, що моделюють роботу закритого контуру водоохолоджувальної системи). Результати досліджень представлені на рисунку 7.2. Миттєві значення швидкості корозії після 500 годин випробувань знижуються до 2–5 мкм/рік. В середньому після 100 годин випробувань швидкість корозії сталі стає сталою і практично не змінюється.

Проведено порівняння інгібувальної дії розроблених комбінаційних сумішей із показниками протикорозійної ефективності реагентів виробництва ТОВ «Технохімреагент», які призначені для стабілізаційної обробки води оборотних охолоджуючих циклів, що отримані в результатів випробувань проведених в КПІ ім. Ігоря Сікорського МОН України в рамках договору № Д/0201.01/1400.02/3/2020 від 04.11.2020 з ТОВ «Технохімреагент». Досліджені три реагенти виробництва ТОВ

«Технохімреагент», які призначені для стабілізаційної обробки води оборотних охолоджуючих циклів (№110-1, №25-2, №48-3).

Таблиця 7.2 – Гравіметричні дослідження швидкості корозії сталі за різних температури, тривалість корозійних випробувань 21 доба (концентрація рекомендована виробником 1,5 мл/л)

Інгібітор	Температура, °С	Сталь	
		Швидкість корозії, г/м ² ×годину	Ступінь захисту, %
СВ-846	30	0,0082	60,97
	50	0,0340	59,74
	65	0,0285	60,55
КІ-ЕЖВ	30	0,0015	93,08
	50	0,0083	90,13
	65	0,0057	92,03
КІ-ЕЖА	30	0,0016	92,77
	50	0,0085	82,93
	65	0,0064	91,20
КІ-ЕЖП	30	0,0008	96,34
	50	0,0049	96,20
	65	0,0080	95,84
СГ-729	30	0,0021	90,24
	50	0,0090	89,32
	65	0,0082	88,59
Без інгібітору корозії	30	0,0021	-
	50	0,0844	-
	65	0,0722	-

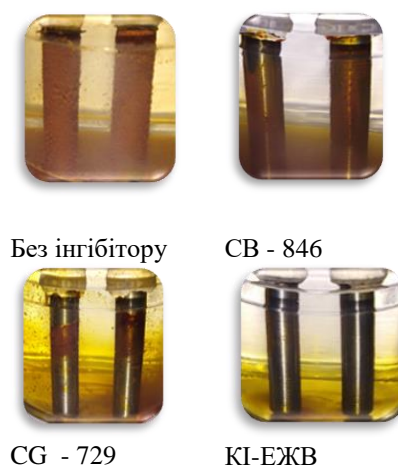
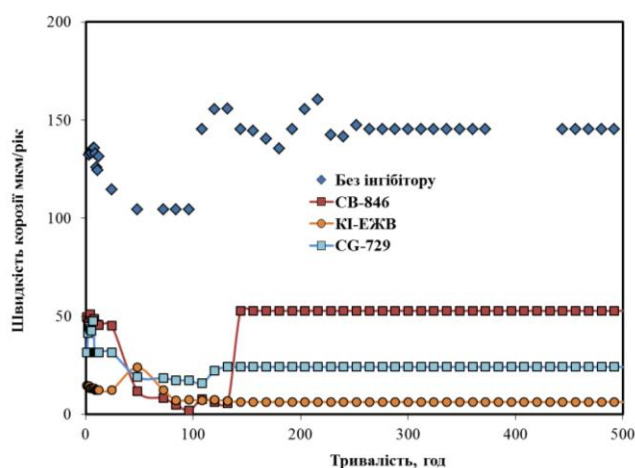


Рисунок 7.2 – Миттєві значення швидкості корозії сталі у нейтральному водному розчині (дніпрова вода, коефіцієнт упарювання 2) із вмістом інгібіторів (концентрація 0,5 мг/л, температура випробувань 30 °С).

Випробування проводили на зразках сталі 20. Для максимального наближення результатів випробувань до реальної поведінки сталі 20 випробування проводили за умови циркуляції води. В якості охолоджувальної рідини використано пермеат установки зворотного осмосу та суміш пермеату та технічної води у співвідношенні 1:1. Температура випробувань відповідала реальній температурі охолоджувального контуру та складала 30–35 °С. Випробовувані реагенти досліджували в обох зразках води в концентраціях 10 та 20 мг/л (або 10 та 20 мг/м³). Перед введенням реагентів зразки води підлюговували до рН 8,7–8,9. Зразки реагентів та води надані Замовником випробувань. Ефективність реагентів визначали в часі протягом 35–40 годин. Заданий період випробувань кожна партія зразків по шість годин (щодоби) перебувала в стані постійної циркуляції води. Випробування реагентів та оцінка їх ефективності визначена відповідно за гальмуванням корозійного процесу сталі 20 поляризаційними дослідженнями — методом поляризаційного пору. Для порівняння випробування проведені в воді (пермеаті та суміші пермеату з технічною водою) без додавання реагентів для стабілізаційної обробки води. Результати випробувань представлені в таблиці 7.3 (№110-1, №25-2, №48-3). Швидкість корозії сталі Ст20 в пермеаті з технічною водою 0,130 мм/рік, у пермеаті 0,126 мм/рік. При введенні в воду оборотного водопостачання комерційних реагентів відбувається поступове зниження швидкості корозії. В суміші пермеату та технічної води необхідний рівень протикорозійного захисту Ст20 забезпечує реагент №1 в обох концентраціях (10 та 20 мг/л). Швидкість корозії сталі в його присутності складає 0,042 та 0,085 мм/рік. Реагенти № 2 та 3 не забезпечують необхідного рівня гальмування корозійного процесу. Випробування швидкості корозії сталі в пермеаті показали, що всі досліджувані реагенти в концентрації 10 мг/л викликають суттєве гальмування корозійного процесу та забезпечують швидкість корозії на рівні 0,02–0,05 мм/рік. Проте в розчинах, що містили 20 мг/л реагентів № 2 та № 3,

після однієї доби випробувань спостерігали незначне прискорення корозійного процесу.

Таблиця 7.3 – Швидкість корозії (мм/рік), коефіцієнт гальмування γ та ступінь захисту Z , % від корозії Ст 20 в воді оборотних циклів.

Зразок реагенту	Концентрація мг/л	Вода оборотного циклу					
		Пермеат			Пермеат + технічна вода (1:1)		
		V	γ	Z, %	V	γ	Z
1	10	0,037	3,40	70,63	0,042	2,9	65,63
	20	0,091	1,38	27,77	0,085	1,4	30,45
2	10	0,051	2,47	59,52	0,202	0,6	-
	20	0,075	1,68	40,47	0,23	0,53	-
3	10	0,025	5,04	80,15	0,219	0,55	-
	20	0,057	2,21	54,76	0,149	0,82	-
4	КІ-ЕЖВ (5 мл/л)	0,015	8,4	88,9	0,019	5,4	81,01
5	КІ-ЕЖА (5 мл/л)	0,017	7,4	86,5	0,021	4,6	79,6
6	КІ-ЕЖП (5 мл/л)	0,021	6	83,3	0,020	5,5	80,5
7	КІ-ЕЖТ (5 мл/л)	0,025	5,04	80,15	0,029	3,5	71,8
Без реагенту	-	0,126	-	-	0,130	-	-

Оцінка протикорозійної ефективності розроблених інгібіторів показала достатню ефективність дії в обох типах вод оборотного циклу. Швидкість корозії сталі при використанні комбінаційних сумішей у пермеаті складає 0,025–0,015 мм/рік, а ступінь гальмування варіюється у межах 80–88 %. Швидкість корозії сталі при використанні комбінаційних сумішей у пермеат + технічна вода (1:1) складає 0,020–0,029 мм/рік, а ступінь гальмування варіюється у межах 71–81 %. Отже, отримані результати вказують, що розроблені інгібітори корозії не поступаються ефективністю дії комерційним вітчизняним аналогам та можуть бути рекомендовані для дослідно-промислового та промислового апробування для забезпечення надійної та

безперебійної роботи систем в нейтральних водних середовищах. Переваги запропонованих інгібіторів перед закордонними реагентами полягають в тому, що аналоги містять у своєму складі фосфорорганічні сполуки, молібдати та складні полімери (від 3 до 9 компонентів), що, по-перше, не відповідає сучасній тенденції щодо застосування переважно екологічних підходів у технологіях, а по-друге, має високу вартість та нижчу ефективність.

7.2 Апробація ефективності дії розроблених інгібіторів на основі природних органічних сполук у промислових умовах

В результаті проведених лабораторних досліджень розроблені комбінаційні інгібітори корозії сталі комплексної інгібуючої дії. Інгібітори корозії рекомендовано для використання в різних умовах протікання корозії, саме у корозійно-агресивних водних та атмосферному середовищах. Для промислового отримання інгібіторів розроблено проєкт технологічного регламенту виготовлення та технічні рекомендації щодо використання розроблених інгібіторів корозії. Опрацьовано технологічний регламент та технологічну схему синтезу комбінаційних інгібіторів на природних органічних сполук. Отримано довідку про апробації результатів наукових досліджень в процесі виготовлення дослідної партії інгібіторів корозії спільно ТОВ «KРОН» та ТОВ КНП «Технологія» (м. Дніпро), на яких апробована технологія одержання інгібітору та проведено промисловий випуск партії комбінаційного інгібітору корозії (Акт випуску партії інгібітору додається). Для отримання екстракту використано промисловий екстрактор з УЗ обробкою ТОВ «KРОН» (рис. 7.3). (2021 р). Проведені промислові та дослідно-промислові випробування ефективності використання інгібіторів: - ТОВ «KРОН», що є виробником промислової хімії проведено апробацію розроблених інгібіторів корозії та використано з метою забезпечення надійного функціонування обладнання виробництва, що експлуатується у водних розчинах із різною мінералізацією, а також для

підвищення протикорозійної дії готової продукції компанії: інгібітор 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); інгібіторна присадка до мастильно-охолоджуючих рідин (МОР) (Акт проведення випробувань з оцінки ефективності дії водорозчинного МОР/ЗОР (напівсинтетичного/або синтетичного) із вмістом інгібіторної присадки, 2021 р.). Ведення інгібіторної присадки підвищує їх протикорозійні властивості на 5–10%, не погіршуючи при цьому фізико-хімічні та технологічні властивості МОР. - інгібіторна присадка до лакофарбових виробів. Апробовано введення інгібітору у склад ЛКП. Проведені лабораторні дослідження з оцінки їх протикорозійних властивостей.

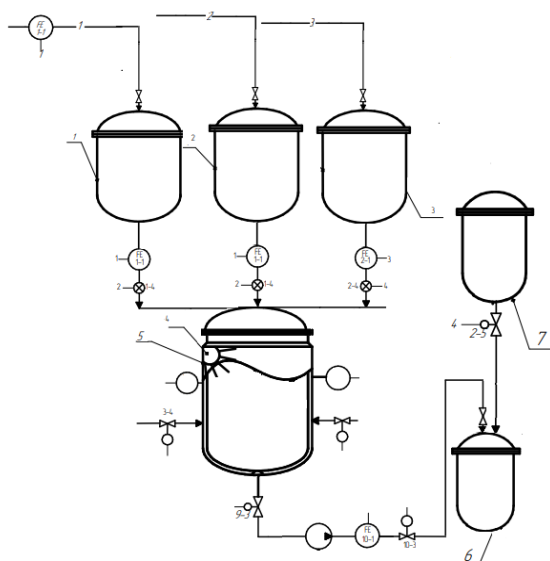


Рисунок 7.3 – Технологічна схема одержання рослинних екстрактів: 1 – бак з розчином ізопанолу (*i*-PrOH), 2 – бак з розчином етанолу (EtOH), 3 – бак з розчином води (H₂O), 4 – УЗ-опромінювач, 5 – реактор для екстракції, 6 – бак збірник екстракту та приготування комбінаційної суміші, 7 – мірник із силаном.

Система менеджменту якості підприємства та вся вироблена продукція відповідає вимогам міжнародного стандарту ISO 9001-2015, що відповідно чинності нормативних документів та дозволяє виробнику доповнювати/змінювати склад продукції без введення та реєстрації нових ТУ, при умові що склад не змінює зазначених та заявлених технічних характеристик продукції. Компанією «KROH», що є виробником

промислової хімії використано наукові розробки дисертаційної роботи доцент кафедри фізичної хімії, хіміко-технологічного факультету, КПІ ім. Ігоря Сікорського при виготовленні мастильно-охолоджуючих рідин (МОР)/змащувально-охолоджувальні рідини (ЗОР). А саме комбінаційні інгібітори використовувались у виробничому процесі виготовлення МОР/ЗОР. Компанія випускає водорозчинні МОР/ЗОР, що у своєму складі містять органічні та неорганічні речовини, серед яких: спирти, вода, емульгатори, електроліти, біоциди, інгібітори корозії, та ін. складові за ТУ виробника (марки WTF1500 та WTF3500). Компанією, проведено лабораторні та дослідно-промислові випробування на базі компанії «KRON» щодо ефективності дії водорозчинного МОР/ЗОР WTF3500 (синтетичного) із добавкою інгібіторів. Лабораторними дослідженнями підтверджено, що використання інгібіторів підвищує їх протикорозійні властивості на 5–15 %, не погіршуючи при цьому фізико-хімічні та технологічні властивості МОР. При приготуванні МОР для експрес оцінки робочі концентрати змішували із попередньо підготовленою мінералізованою водою у необхідному співвідношенні (1:30). Отримані МОР відповідали параметрам, що встановлені відповідно до ДСТУ/6243-75. Лабораторні корозійні випробування (експерт-тест) проведені наступним чином. На пластині із сталі розміщували краплини із водною емульсією ЗОР та через 4 години оцінювали ступінь корозійного ураження в області під краплею. При наявності більше ніж 1 краплини під якою спостігається помутніння або корозія пластики, проводили повторне дослідження. Відповідно до міжнародного протоколу випробувань G31-72(2004) проведено тривалі корозійні випробування протягом 48–72 годин витримки зразків у водному емульсійному розчині, що був приготовлений у дистильованій воді та у воді із збільшеною мінералізацією (Табл. 7.4). Компанією «KRON» відповідно до проведених досліджень підтверджено, що при застосуванні інгібітору у складі МОР корозійна агресивність емульсії знижується, що дозволяє забезпечити протикорозійний захист матеріалів під час технологічного

процесу та короткостроковий період (до 30 днів) захисту після операції. Як добавку до синтетичного МОР із вмістом інгібітору рекомендовано використовувати в наступній концентрації: технологічна операція та короткочасний (до 30 днів) захист після операції - 0,75–1,0%; експлуатація та тривалий (до 90 днів) захист після операції 1–5%; операція з солоною водою — 2,5–10 %.

Таблиця 7.4 – Результати оцінки корозійної агресивності емульсії

Система	ASTM	Зразок 1/ 4 години		Зразок 2 4 години	Зразок 3 4 години
МОР/ЗОР (контроль)	D-4627	8/1		8/2	8/2
МОР/ЗОР із інгібітором		8/1		8/0	8/0
МОР/ЗОР (контроль)	G31-72(2004)	Fresh Water	(1,9%)	(1,7%)	(2,0%)
		Salt Water	(7%)	(7,5%)	(7,2%)
МОР/ЗОР із інгібітором		Fresh Water	(0,5%)	(0,5%)	(0,5%)
		Salt Water	(4,7%)	(5%)	(4,8%)

Таким чином отримані результати дослідно-промислових випробувань вказують, що розроблені інгібітори корозії є ефективними у нейтральних водних середовищах.

Однією із сфер застосування реагентів є забезпечення ефективної і безперебійної роботи оборотних охолоджувальних систем. Типовими проблемами, що виникають під час експлуатації оборотних систем є: корозія в теплообмінному та магістральному обладнанні. Для забезпечення ефективної та безперебійної роботи обладнання охолоджувальних систем рекомендується використовувати хімічні реагенти - інгібітори.

- Проведені випробування в відкритій системі охолодження сбору молочної продукції ВАТ «Ковельмолоко» (2017 р). Відкрита система охолодження сбору молочної продукції містить пласкі охолоджувальні системи відкритого типу, що містять оборотну охолоджувальну систему із теплообмінником, що знаходиться під поверхнею по якій відбувається збір

продукції. Такі системи відкритого типу, застосовуються в основному для охолодження невеликих об'ємів молока, конструкційно всередині трубок, циркулює вода, а по поверхні стікає молоко. Такий спосіб дозволяє охолоджувати молоко тільки до температури, на 3°C , що є першим етапом в технологічному процесі і обов'язкових для збереження біологічної активності. Характеристика системи: відкрита система охолодження збору молочної продукції, що містить плоскі охолоджувальні системи (типу водяне охолодження холодною водою/технічний водний розчин) відкритого типу, що містять оборотну охолоджувальну систему із теплообмінником, що знаходиться під поверхнею по якій відбувається збір продукції. (концентрація інгібітору 1 мл/л, технологічна операція - (до 90 днів) (21.06.2017-1.08.2017). Підтверджено ефективність дії розроблених інгібіторів у оборотній охолоджувальній системі, що виконані на зразках свідках (Акт випробувань додається). Швидкість корозії на зразках свідках не перевищила 0,019 мм/рік. за 90 діб випробувань.

- ТОВ «ДНПРООЛІЯ» (м. Дніпро) апробовано використання інгібітору для гальмування корозійних процесів оборотної системи охолодження. Підтверджена ефективність дії у оборотній системі охолодження закритого типу із кожухотрубним типом теплообмінника. Встановлено, що досліджуваний інгібітор при концентрації 1 мл/л на об'єм системи забезпечує протикорозійний захист конструкційних елементів системи охолодження закритого типу із кожухотрубним типом теплообмінника.

- Середня швидкість корозії складала 0,051 мм/рік, що відповідає встановленій нормі до 0,1 мм/рік. Досліджуваний інгібітор забезпечує гальмування швидкості зразків свідків корозії в 2,8 раз.

7.3 Використання комбінаційних інгібіторів при захисті металів в умовах атмосферної корозії

Лабораторні дослідження підтвердили ефективність дії інгібіторів у повітряних середовищах, а саме в умовах атмосферної корозії із широким діапазоном кліматичних умов (при підвищеній температурі та вологості із конденсацією вологи та без), що дає змогу їх рекомендувати до дослідно-промислових та промислових випробувань/використання. Використано один із представників багатофункціональних інгібіторів для тимчасового протикорозійного захисту в умовах атмосферної корозії при транспортуванні та зберіганні. Консервацію обладнання/металевих напівфабрикатів Приватного Акціонерного Товариства "ДГМ ГРУП" (м. Дніпро) проводили для меж операційного захисту для запобігання корозії металу внутрішніх та/або зовнішніх поверхонь на період транспортування та зберігання терміном більше 5–7 місяців. Між датою виготовлення та експлуатацією металевих виробів ПАТ "ДГМ ГРУП" проходить значний період, пов'язаний з транспортуванням та тимчасовим зберіганням. Габаритні вироби у цей час схильний до впливу агресивного навколишнього середовища, що погіршує споживчі властивості виробів тому потребують протикорозійного захисту. При виборі варіанта захисту для груп виробів враховували терміни захисту, умови транспортування та зберігання виробів, вимоги до розконсервації, вимоги до товарного вигляду, збереження експлуатаційних параметрів та економічна доцільність, а також вимоги щодо технічного обслуговування виробів у процесі зберігання. Відповідно до рекомендацій щодо вибору носія інгібітору (розділ 4), з урахуванням конструкційних особливостей виробів (конфігурації, габаритів), зручності застосування використано протикорозійний матеріал на основі силікагелю, що просочений інгібітором корозії (тип консервації BS 1133:1991 (TP 9) міжнародний стандарт). Внутрішня упаковка, також була використана, та призначена для обмеження та запобігання впливу низки кліматичних факторів (води, водяної пари, пилу) та збереження застосованих засобів тимчасового протикорозійного захисту

(запобігання забрудненню та механічним ушкодженням). Використано тип пакування. Водонепроникний пакувальний матеріал з паропроникністю від 0,5 до 5 г/м²·добу при температурі 293 К (20 °С) та відносній вологості повітря 100%. Використаний однаковий тип консервування для транспортування та зберігання у різних кліматичних умовах. Тимчасовий протикорозійний захист із застосуванням інгібітованого силікагелю проведено для виробів дрібносерійного обладнання для доменного виробництва (Акти про консервацію обладнання/металевих напівфабрикатів Приватного Акціонерного Товариства "ДГМ ГРУП"). Акти про консервацію обладнання/металевих напівфабрикатів, що відносяться до групи I-1, I-2, I-3, IV-2, IV-4 відповідно до ISO 12944:2018, з метою повного протикорозійного захисту від атмосферної корозії при транспортуванні та зберіганні за категоріями кліматичних умов. Інгібітор, що використовується для просочення силікагелю, є рідиною світло - коричневого кольору із запахом спирту, тиск насиченої пари інгібіторів при $T = 20 \pm 5$ °С становить близько 5,87–6,47 Па, за ступенем впливу на організм відносяться до речовин 4-го класу небезпеки (КІ-ЕЖВ). Вироби для консервації із застосуванням силікагелю, витримано 72 годин до терміну запланованого транспортування/зберігання в приміщенні в умовах, що виключають конденсацію вологи, обладнання герметизовано поліетиленовою плівкою термозбіжною високої щільності, для транспортування зафіксовано у каркасі (рис. 7.5). Транспортування здійснено відповідно до умов транспортування та зберігання за класифікацією С1-С2; С3-С4; С4. Варіант тимчасового протикорозійного захисту виробів, що відносяться до категорії — В3-13, В3 - 14, В3-15 (табл. 7.6) із різним ступенем підготовки поверхні відповідно до ISO 12944-4, включає в себе використання інгібітованого силікагелю та бар'єрного матеріалу (поліетилену). Переконсервація виробів не виконувалась. Ефективність інгібіторної дії оцінювалась після расконсервації механізмів пресування та інших та зберігання до монтажу для введення у експлуатацію (5 місяців), гідроциліндр повороту (7 місяців), циліндр руху (7

місяців). Результати оцінки стану виробів після расконсервації вказують на відсутність корозійних уражень/технічні, експлуатаційні характеристики обладнання без змін, рекламації обладнання не здійснено, товар прийнятий замовником. Від ПАТ "ДГМ ГРУП" отримано відповідні документи, що засвідчують дослідно-промислові випробування та апробацію розроблених інгібіторів «Акт про консервацію обладнання/металевих напівфабрикатів ПАТ"ДГМ ГРУП"» із зазначення специфікаційних характеристик обладнання. Використані засоби для тимчасового протикорозійного захисту в умовах атмосферної корозії при транспортуванні та зберіганні є ефективними у широкому діапазоні кліматичних умов за класифікацією С1-С2; С3-С4; С4.



Рисунок 7.4 – Апробація протикорозійного захисту



Рисунок 7.5 – Апробація протикорозійного захисту

На ВАТ "ДНІПРОВАЖМАШ" (м. Дніпро) проведено апробацію наукових розробок дисертаційної роботи, а саме (інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук) з метою тимчасового протикорозійного захисту (консервації обладнання) на складах підприємства. Проведено консервування тюбінгів та прокатного обладнання (Ролики транспортних рольгангів 10 штук) із використанням інгібіторів корозії та носіїв на їх основі (рис. 7.6). Зазначені вироби відносять до двох різних категорій виробів відповідно до конструкційних ознак, що визначає тип тимчасового протикорозійного захисту це група категорії виробів при застосуванні тимчасового протикорозійного захисту в повітряному середовищі. Варіант тимчасового протикорозійного захисту виробів до постачання споживачеві, що відносяться до категорії – В3-13, В3-14, В3-15 із різним ступенем підготовки поверхні відповідно до ISO 12944-4, включав в себе використання

інгібітованого силікагелю та бар'єрного матеріалу (поліетилену). Ефективність інгібіторної дії оцінювалась після расконсервації (10 місяців).



Рисунок 7.6 – Пакування роликів транспортних рольгангів для тимчасового захисту металів (м. Дніпро, 2021 р) Акт додається.

Умови зберігання та умови транспортування щодо впливу кліматичних факторів – за ISO 11844-1, ISO 11844-2 та ISO 11844-3 (ГОСТ 15150). Переконсервацію виробів не заплановано, але необхідно проводити у разі виявлення дефектів тимчасового протикорозійного захисту при контрольних оглядах у процесі зберігання або після закінчення термінів захисту, за винятком випадків, коли переконсервація не допускається. Результати оцінки стану виробів після расконсервації вказують на відсутність корозійних уражень. Варіанти тимчасового протикорозійного захисту виробів відповідно до табл. 7.5 обирається залежно від засобів тимчасового захисту, наведено в табл.7.6. Компанією «КРОН», що є виробником лакофарбових покриттів апробовано введення до їхнього складу розроблених інгібіторів (КІК-ЕЖВ, КІК-ЕЖА, КІК-ЕЖТ). Проведені лабораторні прискорені корозійні випробування лакофарбових покриттів із вмістом інгібіторів призначених для умов експлуатації у різних за корозійною агресивністю типах атмосферних середовищ.

Таблиця 7.5 – Категорія/група виробів, що піддається консервуванню

Група	Характеристика виробів
I	Вироби простої форми
I-2	Вироби із точною обробкою поверхні (вали, вісі, ролики та інші)

Інгібітори було введено до органорозчинного ЛКП пентафталеву емаль (на основі алкідних смол) виробництва «КРОН» ПФ-115 сірого кольору. Нанесення ЛКП здійснювали електростатичними способом на підготовлену поверхню сталі.

Таблиця 7.6 – Консервація за варіантами захисту ВЗ-14 та ВЗ-15

Варіант захисту	Характеристика варіанта захисту	Засоби тимчасового захисту	Расконсервування
ВЗ -14 ВЗ -15	Захист ЛПАК виробів із чорних металів	Інгібітор (рідина; лінасіль; спиртові, водоспиртові та водні розчини; інгібоване повітря)	Розгерметизація тари, зняття чохла, мішечків із силікагелем

Таблиця 7.7 – Результати оцінки зовнішнього вигляду виробів

Вироби	Група виробів	Варіант тимчасового протикорозійного захисту виробів	Оцінка виробів після расконсервації
Ролики транспортних рольгангів 10 шт.	I-2	ВЗ -13, ВЗ -14, ВЗ -15	Без ознак корозійного ураження
Тюбінг 1 шт.	I	ВЗ -13, ВЗ -14, ВЗ -15	Без ознак корозійного ураження

Протикорозійні властивості досліджували в агресивних середовищах: в камері сольового туману (рис. 7.7) та експозиції у водному розчині 3% NaCl (рис. 7.8, табл. 7.8.) (відповідно до ASTM B117). Прискорені корозійні дослідження проведені у лабораторній камері соляного туману з впливом корозійно-активного середовища, що містить хлористий натрій. Оцінювали стійкість покриттів до дії соляного туману за поширення корозії від надрізу (ASTM D1654, “X” scribe). При введенні інгібітора захисні властивості покриттів дещо покращуються, наочно видно, що ступінь поширення корозії від надрізу при використанні ЛКП із інгібітором має менший розмір, порівняно із зразком, який був використано без інгібітору. Додаткові мікроскопічні дослідження (20 μm) ділянки надрізу при використанні ЛКП після прискорених випробувань, вказує на більш щільне прилягання покриття до поверхні сталюї пластини у місяцях надрізу. Також проведені дослідження при зануренні зразків у розчин 3% NaCl. Тривалість дослідження в зазначених умовах визначали за появою корозійного 2–5 % корозійних змін в покритті (табл. 7.8.) Прямим способом дослідження процесів структуроутворення систем на основі алкідної смоли на надмолекулярним рівнем є проведення електронно-мікроскопічних досліджень, за результатами яких можна оцінити вклад ІК у захисні властивості ЛКП.

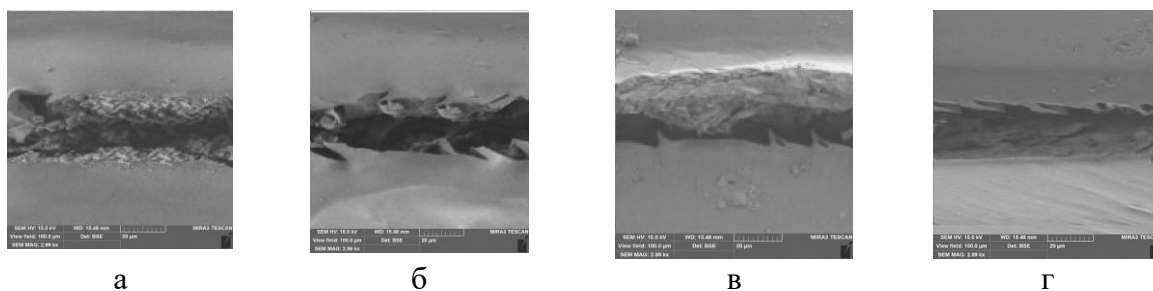


Рисунок 7.7 – Результати прискорених корозійних випробувань (500 годин, камера сольового туману) та СЕМ ділянки надрізу при використанні ЛКП без інгібітору (а) та при введенні комбінаційних сумішей: б–КІК-ЕЖВ; в–КІК-ЕЖА; г–КІК-ЕЖТ.

Таблиця 7.8 – Результати дослідження корозійної стійкості

Умови випробування	Корозійна стійкість дослідження на статичну дію рідини	
	Без введення ІК	Із добавкою ІК
Занурення у розчин 3% NaCl, перші зміни у покритті, годин	120	190
Умови випробувань	Корозійна стійкість за ASTM B117	
Сольовий туман, 1000 годин	Не Витримує	Витримує

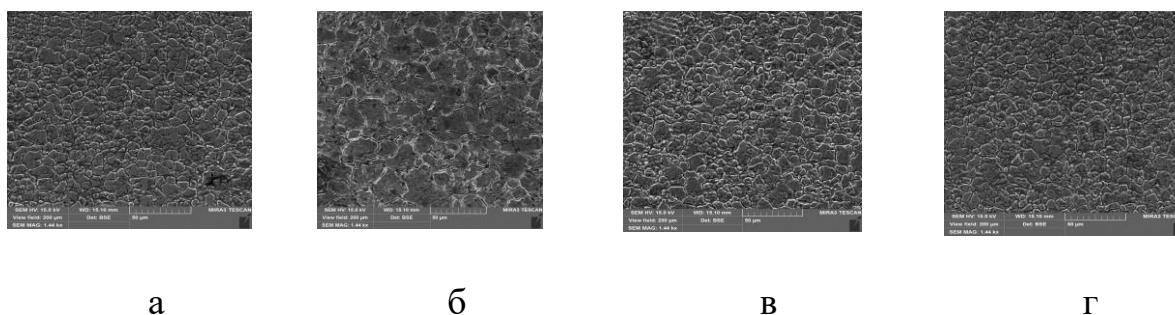


Рисунок 7.8 – СЕМ зображення ділянки зразка при використанні ЛКП без інгібітору (а-б) та при введенні 3.5% КІК-ЕЖВ після 100 годин витримки у водному розчині 3% NaCl.

Результати свідчать, що структура покриття після 100 годин витримки у водному розчині 3% NaCl не змінюється, в той час, як при використанні ЛКП без ІК спостерігаються зміни за контурами «зерен» місць полімеризації та адгезії із поверхнею сталі. Результати досліджень показали, що інгібітор покращує протикорозійну дію покриття. Додаткове введення ІК (3–5%) дозволяє підвищити ефективність протикорозійного захисту ЛКП.

7.4 Оцінка техніко-економічної ефективності та екологічної безпечності використання запропонованих інгібіторів в протикорозійному захисті.

Відповідно до сучасних світових положень економічна ефективність створення/використання нових технологій/продуктів це комплексний показник «4Е»: ефективність, екологічність (ISO14001), економічність та енергоресурсозбереження/енергоефективність (ISO50001). Економічна ефективність забезпечення протикорозійного захисту — це також комплексний показник, який включає, по-перше, підвищення/збереження експлуатаційної надійності обладнання/конструкцій та мінімізацію ступеня корозійного ураження на етапі тимчасового/міжопераційного захисту обладнання та/або продукції. По-друге, це зменшення витрат на оборотні фонди (сировина) виробників продукту, шляхом використання/валоризації вторинних природних ресурсів, що обумовить зниження собівартості нових інгібіторів, третє - зменшення екологічних збитків при утилізації відходів виробництва. Основною техніко-економічною перевагою використання запропонованих інгібіторів в протикорозійному захисті є їх порівняно з що існує пропозиціями знижена собівартість, екологічність та комплексність дії. Переваги запропонованих інгібіторів перед вітчизняними реагентами полягають в тому, що аналоги містять у своєму складі фосфор - органічні сполуки, молібдати та складні полімери, що, по-перше, не відповідає сучасній тенденції щодо застосування переважно екологічних підходів у технологіях, а по-друге, має високу вартість та не завжди високу ефективність. Ринкова ціна комерційного інгібітора корозії — 350.00–400.00 грн./кг/л. Собівартість розроблених інгібіторів знаходиться у межах 150–200 грн./кг/л, відповідно до технологічних потужностей ТОВ «KRON». SWOT-аналіз дав можливість оцінити зовнішні та внутрішні ризики виробництва нових інгібіторів. Після оцінювання ризиків можна спрогнозувати, що до критичного стану можуть привести: зменшення попиту та дії конкурентів пов'язані з випуском аналогів (табл. 7.9–7.10).

Таблиця 7.9 – Матриця загроз SWOT-аналіз.

Внутрішнє середовище	Сильні сторони (S)	Слабкі сторони (W)
	<ul style="list-style-type: none"> - Високий ступінь захисту - Доступна ціна - Сучасні технології - Екологічно безпечний продукт/ крок до циркуляційної економіки 	<ul style="list-style-type: none"> - Низький рівень інвестицій - Недостатня кваліфікація персоналу - Низьке впізнання на ринку
Зовнішнє середовище	Можливості (O)	Загрози (T)
	<ul style="list-style-type: none"> - Укріплення позицій на вітчизняному ринку - Розширення географії експорту - Розроблення нових технологій 	<ul style="list-style-type: none"> - Поява нових конкурентів. - Нестабільна економічна ситуація - Зменшення попиту - Відсутність вторинної рослинної сировини

Таблиця – 7.10 Визначення ключових переваг розроблених інгібіторів.

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами
1.	Екологічність/ Енергоефективність	Продукт виготовлений із вторинних рослинних ресурсів	Екологічність інгібіторів.
2.	Економічність	Собівартість інгібітору становить 150–200 грн./л	Доступна ціна для споживачів
3.	Ефективність	Високий ступінь захисту, комплексність дії у різних середовищах та відносно різних металів	Захист обладнання зберігається протягом тривалого часу

Економічну ефективність використання інгібіторів підтверджено дослідно-промисловими випробуваннями при захисті металовиробів від корозії під час зберігання ТОВ «ПКФ «СТАНКОГИДРОСЕРВИС». Промисловими випробуваннями показано ефективність використання розробленого інгібітора на основі рослинної сировини у складі інгібованого паперу для захисту від атмосферної корозії прокату (Акт 2015–2016 рр.).



Рисунок 7.8 – Апробація тимчасового протикорозійного захисту прокату (інгібований папір) ТОВ «ПКФ «СТАНКОГИДРОСЕРВИС».

Ефективність валоризації технічних/рослинних відходів підтверджено на ТОВ «КНП-Технологія» (Акт додається). При апробації економічна ефективність від використання рослинних відходів для підприємства становила 240 тис. грн. за 1 рік (2015–2016 рр.) Екологічна безпечність інгібіторів підтверджена отриманим паспортом безпеки відповідно до Регламенту (ЄС) №1907/2006)(№ 300724233/UK) Продукт: Інгібітор корозії.

Висновки до розділу 7

Ефективність використання розроблених інгібіторів корозії та кольорових металів у корозійно агресивних водних та повітряних середовищах підтверджена дослідно-промисловими випробуваннями спільно із Приватним акціонерним товариством “ДГМ ГРУП” (м. Дніпро), ТОВ “KRON” (м. Дніпро), АТ “Дніпротяжмаш” (м. Дніпро), ВАТ “Ковельмолоко” (м. Лцьк), ТОВ «ПКФ “СТАНКОГИДРОСЕРВИС” (м. Дніпро), ТОВ “КНП–Технологія” (м. Дніпро), ТОВ “ДНПРООЛЛЯ” (м. Дніпро). Промислово підтвержені 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 ~ 2 , та для систем водоохолодження із закритим контуром 0,5 мл/л.

Як добавку до МОР/ЗОР синтетичного із вмістом інгібітора рекомендовано використовувати в наступній концентрації вже для технологічного використання: технологічна операція та короткочасний захист після операції (до 30 днів) — 0,75–1,0%. Експлуатація та тривалий захист після операції 1–5% (до 90 днів); Технологічна операція з мінералізованою водою — 2,5–10 %. При використанні екстрактів як інгібіторів для атмосферного середовища рекомендовано використовувати носії (силікагель, цеоліт) за типом пакування ВЗ-14, ВЗ-15 із застосуванням водонепроникного пакувального матеріалу. Гарантований термін захисту 7 місяців. Лабораторними дослідженнями підтверджена перспективність використання розроблених інгібіторів (до 5 %) у складі лакофарбового покриття для захисту сталі в умовах атмосферного середовища. Перспективність валоризації технічних/рослинних культур відходів для хімічних технологій підтверджено на ТОВ «КНП-Технологія».

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі за рахунок валоризації жомів плодово-ягідних культур 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 синергетичною сполукою — триалкоксисиланом.

1. На основі комплексу досліджень корозійно-електрохімічної поведінки у 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 металів, що базується на використанні трикомпонентного розчинника $i\text{-PrOH}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ для отримання екстрактів жомів плодово-ягідних культур комплексної інгібувальної дії, з варіативним індексом полярності 5,9–6,3, який є критеріальним параметром для вилучення речовин, що належать до 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 $i\text{-PrOH}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ із відсотковим співвідношенням складових у діапазонах 50–40%:25–30%:15–25%, відповідно. Критеріальними параметрами компонентного складу екстрактів жомів плодово-ягідних культур для їх використання як багатофункціональних інгібіторів — загальний вміст

поліфенольних сполук 90–150 мг еквівалент галової кислоти (ГК)/100 г екстракту, флавоноїдів 22–56 мг еквівалент кверцетину (КВ)/100 г екстракту, 70–96 мг терпенових сполук/100 г екстракту, загальна антиоксидантна активність 350–470 еквівалент мг аскорбінової кислоти/100 екстракту.

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. Запропоновано використання антиоксидантної активності як прогностичного параметра інгібуючої дії рослинних екстрактів.

4. На основі результатів 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*-PrOH:EtOH:H₂O. 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-гексадіеналь, октаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід, фурфуральдегід, бузковий альдегід, ванілін), естер (гексилацетат), спирт (1-гексанол), кетони (β -іонон, 6-метил-5-гептен-2-он) та терпенові сполуки (ліналоол, лімонен, β -циклоцитраль, тимол, карвакрол, гераніол, α -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 ($40\text{--}80\%$) ($Z = 75\text{--}96\%$).

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. Доведено 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). Доведено, що 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).

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

8. На основі комплексу корозійних (гравіметричних, електрохімічних методів дослідження), мікроскопічних та ІЧ-спектральних методів аналізу 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 адуктів, що, як наслідок, викликає вторинне інгібування корозійного процесу і обумовлює

проінгібуючий ефект рослинних екстрактів до 98%. Встановлений хемосорбційний тип взаємодії сполук, що формують адсорбційно-полімеризаційний шар із сталевою поверхнею, що знаходиться у водному середовищі.

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

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 легкі інгібітори для тимчасового протикорозійного захисту від атмосферної корозії. Встановлено, що синергетичне підвищення інгібувальної ефективності відбувається в наслідок перебігу хемосорбційних процесів з утворенням силосанових (Si-O-Si), (Si-O-C) та метал-силосанових (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.

11. Дослідно-промисловими випробуваннями та апробацією на підприємствах України доведена практична доцільність і ефективність застосування нових, екологічно безпечних інгібіторів корозії для тимчасового протикорозійного захисту під час зберігання та транспортування в умовах атмосферної корозії та у водних нейтральних середовищах. Розроблено технологічну схему отримання інгібіторів, яка дозволяє реалізувати

технологію виробництва. Отримано паспорт безпеки для інгібіторів (SDS/MSDS), що підтверджую їх екологічну безпечність. Розроблені інгібітори мають комплексну дію і за своєю ефективністю не поступаються або перевищують захисну дію відомих вітчизняних селективно діючих інгібіторів корозії. Запропоновано та апробовано використання інгібіторів у складі змащувально-охолоджуючих рідин (ЗОР) та лакофарбових покриттів (ЛКП), що дозволило підвищити короткостроковий захист після технологічних операції із використанням ЗОР (10–15%) та надійність захисту ЛКП. Застосування отриманих результатів дисертаційної роботи дозволило розвинути шляхи 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Murungi P.I. and Sulaimon A.A. Ideal corrosion inhibitors: a review of plant extracts as corrosion inhibitors for metal surfaces. *Corrosion Reviews*. 2022. Vol. 40. No. 2. P. 127–136.
2. Alrefaee S.H., Rhee K.Y., Verma C., Quraishi M., and Ebenso E.E. Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: recent advancements. 2021. *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 321. P. 114666.
3. Chigondo M. and Chigondo F. Recent natural corrosion inhibitors for mild steel: an Overview. *Journal of Chemistry*. 2016: 1–7.
4. Jyothi S., Rao Y.S., and Ratnakumar P.S. Natural product as corrosion inhibitors in various corrosive media: a review. *Rasayan J. Chem.* 2019. Vol. 12. P. 537–544.
5. Антропов Л.И. Новые ингибиторы коррозии и их применение в промышленности. Антропов Л.И., Тарасевич М.Р., Ледовских В.М. и др. – Киев, 1972. – 39 с.
6. Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P., Agafonkina M.O. On co-adsorption on passive iron from aqueous 1,2,3-benzotriazole and sodium phenylundecanoate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, Vol. 46(5). P. 560–574.
7. Rosenfeld I.L., Danilov I.S. Electrochemical aspects of pitting corrosion, *Corrosion Science*. 1967. Vol.73(3). P. 129–142.
8. Pogrebova I.S., Pilipenko T.M. Inhibitors for acid corrosion of metals based on quaternary pyridinium salts containing carbonyl groups. *Materials today: Proceedings*. 2019. Vol. 6(2), P.191–200.
9. Чигиринець Е., Гальченко Г., Стівченко А. Исследование механизма защитного действия ингибитора ИПС-1, синтезированного из отходов растительного происхождения. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2004. Т.2. С. 805–810.
10. Курмакова І.М. Сиза О.І., Королев О.О., Капітанчук Л.М. Наноструктурні процеси при інгібуванні корозії сталі нітрогеновмісними конденсованими гетеро циклами. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т.13, №4. С. 1058–1063.
11. Зінь І. Карпенко О., Хлопик О, Тимусь М., Литвин Б. Захисна дія композиції на основі фосфату та рамноліпідного біокомплексу на механічно активованій поверхні алюмінієвих сплавів. 2018. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів. №12. С. 205–210.

12. Preethi P.S., Suganya M., Narenkumar J. et al. Macrolepiota-mediated synthesized silver nanoparticles as a green corrosive inhibitor for mild steel in re-circulating cooling water system. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 2022. Vol. 45. P. 493–501.
13. McConnell R., Volatile corrosion inhibitors offer effective protection for processing and shipment of metal-based products. *Metal Finishing.* 2008. Vol. 106 (9). P. 23–27.
14. Hooshmand Z. S., Sharifi M. Z. D., Shishesaz M. R. Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013. Vol. 1(4). P. 652–657.
15. Chaubey N.S., Qurashi A., Chauhan D. S., Quraishi M.A.. Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review. *Journal of Molecular Liquids.* 2021. Vol. 321. P. 114385.
16. Ong G., Kasi R., Subramaniam R. A review on plant extracts as natural additives in coating applications. *Progress in Organic Coatings.* 2021. Vol. 151. P. 106091.
17. Miralrio A., Araceli E.V. Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and Corrosive Media: A Review. 2020. *Processes.* Vol. 8(8). P. 942.
18. Verma C., Ebenso, E. E., Bahadur I., Quraishi M.A. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. *Journal of Molecular Liquids.* 2018. Vol. 266. P. 577–590.
19. Peter A., Obot I.B., Sharma S.K. Use of natural gums as green corrosion inhibitors: an overview. *International Journal of Industrial Chemistry.* 2015. Vol. 6. P. 153–164.
20. Chigondo M., Chigondo F. Recent Natural Corrosion Inhibitors for Mild Steel: An Overview. *Journal of Chemistry.* vol. 2016. Article ID. 6208937. 2016.
21. Loskutova T.V., Pogrebova I.S., Khyzhnyak V.G., Bobina M.M., Nikitina N.S. Protective properties of a new type coatings involving titanium, chromium, aluminum. *Materials Today: Proceedings.* 2019. Vol. 6. P. 202–211.
22. Mumtaz A.Q., Dheeraj S.C., Viswanathan S.S. Heterocyclic biomolecules as green corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Liquids.* 2021. Vol. 341. P. 117265.

23. Korniy, S.A., Zin, I.M., Tymus, M.B. et al. Steel Corrosion Inhibition by Microbial Polysaccharide and Tartrate Mixture. *J Bio Tribo Corros.* 2022. Vol 8 (6).
24. Salleh S.Z., Yusoff A.H., Zakaria S.K., Taib M.A.A., Abu S.A., Masri M. N., Teo P.T. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. *Journal of Cleaner Production*, 2021. 304. P. 127030.
25. Alrefaee S.H., Rhee, K.Y., Verma C., Quraishi M.A., Ebenso, E.E. Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements. *Journal of Molecular Liquids.* 2020. Vol. 321. P. 114666.
26. Tan B., He J., Zhang S., Xu C., Chen S., Liu H., Li W. Insight into anti-corrosion nature of Betel leaves water extracts as the novel and eco-friendly inhibitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020. Vol. 585. P. 287–301.
27. Xiang Q., He J.. Combining theoretical and experimental researches to insight the anti-corrosion nature of Citrus reticulata leaves extract. *Journal of Molecular Liquids.* 2021. 325. P. 115218.
28. Hossain N., Asaduzzaman C.M., Kchaou M. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. *Journal of Adhesion Science and Technology.* 2020. Vol. 35. No. 7. P. 1–18.
29. Marzorati S., Verotta L., Trasatti S. Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules.* 2019. 24(1). P. 48–60.
30. Shahmoradi A.R., Talebibahmanbigloo N., Javidparvar A.A., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B. Studying the adsorption/inhibition impact of the cellulose and lignin compounds extracted from agricultural waste on the mild steel corrosion in HCl solution. *Journal of Molecular Liquids.* 2020. Vol. 304. P. 112751.
31. Mo S., Luo H.Q. Li N.B. Plant extracts as “green” corrosion inhibitors for steel in sulphuric acid. *Chem. Pap.* 2016. 70. P. 1131–1143.
32. Goyal M., Kumar S., Bahadur I., Verma C., Ebenso E.E. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. *Journal of Molecular Liquids.* 2018. Vol. 256. P. 565–573.
33. Verma D. K., Al F.A., Verma C., Khan F., Asatkar A., Hussain C. M.; Ebenso E.E. Experimental and computational studies on hydroxamic acids as environmental friendly chelating corrosion inhibitors for mild steel in

- aqueous acidic medium. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 314(4). P. 113651.
34. Slobodyan Z.V., Mahlatyuk L.A., Kupovych R.B., Khaburs'kyj Ya.M. Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water. *Mater. Sci.*, 2015. 50, No. 5. P. 687–697.
35. Syza O.I., Savchenko O.M., Kvashuk Yu.V., Shtyl N.A., Chelyabieva V.M. New inhibitors based on vegetable raw materials and the regularities of their adsorption on the steel surface. *Mater. Sci.*, 2016. 51. No. 5. P. 627–637.
36. Nasr K., Fedel M., Essalah K., Deflorian F., Souissi N. Experimental and theoretical study of *Matricaria recutita* chamomile extract as corrosion inhibitor for steel in neutral chloride media. *Anti-Corrosion Methods Mater.* 2018. 65(3). P. 92–309.
37. Fang Yi., Suganthan B., Ramasamy R.P. Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019. Vol. 840. P. 74–83.
38. Popoola L. T. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review" *Corrosion Reviews*. 2019. Vol. 37. No. 2. P. 71–102.
39. Aourabi S., Driouch M., Sfaira M., Mahjoubi F., Hammouti B., Verma, C., Ebenso E.E., Guo L. Phenolic fraction of Ammi visnaga extract as environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 323. P. 114950.
40. Marsoul A., Ijjaali M., Elhajjaj F., Taleb M., Salim R., Boukir A. Phytochemical screening, total phenolic and flavonoid methanolic extract of pomegranate bark (*Punica granatum L*): Evaluation of the inhibitory effect in acidic medium 1 M HCl. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 27. P. 3193–3198.
41. Uwah I.E., Ikeuba A.I., Ugi B.U., Udowo V.M. Comparative study of the inhibition effects of alkaloid and non alkaloid fractions of the ethanolic extracts of *Costus afer* stem on the corrosion of mild steel in 5 M HCl solution. *Global Journal of Pure and Applied Sciences*. 2013. Vol. 19. No. 1. P. 23–31.
42. Montoya L.F., Contreras D., Jaramillo A.F., Carrasco C., Fernández K., Schwederski B., Rojas D., Melendrez M.F. Study of anticorrosive coatings based on high and low molecular weight polyphenols extracted from the *Pine radiata* bark. *Progress in Organic Coatings*. 2019. Vol. 127. P. 100–109.

43. Baran E., Cakir A., Yazici B.. Inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 12. no 8. P. 4303–4319.
44. Anupama K.K., Ramya K., Joseph A.. Electrochemical and computational aspects of surface interaction and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by *Phyllanthus amarus* leaf extract (PAE). *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 216. 146–155.
45. Chauhan D. S., Verma C., Quraishi M.A. 2020. Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1227. 129374.
46. Chandrabhan V., Quraishia M.A., Kyong Y. R. Electronic effect vs. Molecular size effect: Experimental and computational based designing of potential corrosion inhibitors. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 430. 1. 2022. P. 132645.
47. Dakeshwar K., Vermaa R., Aslamb Jeenat Aslamc M.A., Quraishid E. E. Ebensoe C.V. Computational Modeling: Theoretical Predictive Tools for Designing of Potential Organic. *Corrosion Inhibitors Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1236. P. 130294.
48. Verma D. K., Kaya S., Ech-chihbi E., El-Hajjaji F., Phukan M. M., Alnashiri H. M.. Investigations on some coumarin based corrosion inhibitors for mild steel in aqueous acidic medium: Electrochemical, surface morphological, density functional theory and Monte Carlo simulation approach. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 329. P. 115531.
49. Aliofkhazraei M. Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications Green Corrosion Inhibitors, Past, Present, and Future. 2018. P. 121-142.
50. Krishnapriya K. V., Sangeetha M. S., Balappa S. N., Karimbintherikkal G. Eco-friendly anticorrosive epoxy coating from *Ixora* leaf extract: A promising solution for steel protection in marine environment. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 340. P. 130750.
51. Jeyaseelan E.C., Pathmanathan M.K., Jeyadevan J.P. Inhibitory effect of different solvent extracts of *Vitex negundo* L. and *Allium sativum* L. on phytopathogenic bacteria. *Archives of Applied Science Research*. 2010. Vol. 2 (6). P. 325–331.
52. Umoren S.A.; Solomon M.M.; Eduok U. M., Obot I. B., Israel, A. U. Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of

- iodide ions: Ethanol and acetone extracts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. Vol. 2(2). P. 1048–1060.
53. Umoren S. A., Solomon M. M., Obot I. B., Suleiman R. K. Date palm leaves extract as a green and sustainable corrosion inhibitor for low carbon steel in 15 wt.% HCl solution: the role of extraction solvent on inhibition effect. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28(30). P. 40879–40894.
54. Pal S., Lgaz H., Tiwari P., Ill-Min C., Ji Gopal; Prakash R. Experimental and theoretical investigation of aqueous and methanolic extracts of *Prunus dulcis* peels as green corrosion inhibitors of mild steel in aggressive chloride media. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 276. P. 347-361
55. Vera R. Evaluation of Fuji Apple Peel Extract as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in a Saline Medium. *International Journal of Electrochemical Science*. 2018. P. 4139–4159.
56. Honarvar N. M., Shihab M. S., Havens E. A., Shi X. (). Mechanism of corrosion protection in chloride solution by an apple-based green inhibitor: experimental and theoretical studies. *Journal of Infrastructure Preservation and Resilience*. 2020. Vol. 1(7).
57. Philippe R., Chahla R., Mohamed M. Corrosion inhibition of copper in 0.5 M NaCl solutions by aqueous and hydrolysis acid extracts of olive leaf *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020. Vol. 859. P. 113834.
58. Ahanotu C.C., Onyeachu I.B., Solomon M.M., Chikwe I. S., Chikwe, Oluchukwu B., Eziukwu, C. A. *Pterocarpus santalinoides* leaves extract as a sustainable and potent inhibitor for low carbon steel in a simulated pickling medium. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020. Vol. 15. 100196.
59. M'hiri N., Veys-Renaux D., Rocca E., Ioannou I., Boudhrioua N. M., Ghoul M. 2015. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds. *Corrosion Science*. Vol. 102. P. 55–62.
60. Hussin M. H., Jain K. M., Razali N.N., Dahon N.H., Nasshorudin D. The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1M HCl solution. *Arabian Journal of Chemistry*. Arabian Journal of Chemistry. Vol. 2016. P. 616–624.
61. Subekti N., Soedarsono J. W., Riastuti R., Sianipar F. D. Development of environmental friendly corrosion inhibitor from the extract of areca flower for mild steel in acidic media. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 26 (104). P. 34–45.

62. Li L., Liu M., Shi Qun Luo H.; Bing L. N. Corrosion protection for mild steel by extract from the waste of lychee fruit in HCl solution: experimental and theoretical studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 520. P. 41–49.
63. Al-Otaibi M.S., Al-Mayouf A.M., Khan M., Mousa A.A., Al-Mazroa S.A., Alkhatlan H.Z.. Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arabian Journal of Chemistry*. 2014. 7(3). P. 340–346.
64. Chen G., Xiao-qing H., Qi-long G., Li Z., Zhang J. Z. Research on Diospyros Kaki L.fleaf extracts as green and eco-friendly corrosion and oil field microorganism inhibitors. *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol. 41(1). P. 83–92.
65. Djeddi N., Benahmed M., Akkal S., Laouer H., Makhloufi E., Gherraf N. (). Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution. *Research on Chemical Intermediates*. Vol. 201541 (7). P. 4595–4616.
66. Shalabi K., Fouada, A. S., Elewady G.Y., El-Askalany A. Adsorption and inhibitive properties of *Phoenix dactylifera* L. Extract as a green inhibitor for aluminum and aluminum-silicon alloy in HCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014. Vol. 50(3). P. 420–431.
67. Akin M., Nalbantoglu S., Cuhadar O., Uzun D., Saki N. *Juglans regia* L. extract as green inhibitor for stainless steel and aluminium in acidic media. *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol. 41(2). P. 899–912.
68. Akin M., Nalbantoglu S., Cuhadar O., Uzun D., Saki N. *Juglans regia* L. extract as green inhibitor for stainless steel and aluminium in acidic media. *Research on Chemical Intermediates*. Vol. 201541 (2). P. 899–912.
69. Ghazouani T., Ben H. D., Meddeb E., Salghi R., Benali O., Bouya H. H., Fattouch S. Antioxidant activity and effect of quince pulp extract on the corrosion of C-steel in 1M HCl. *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol. 41(10). P. 7463–7480.
70. Jie Z., Yingpan S., Huijun S., Li Z., Gang C. Investigation of *Diospyros Kaki* L.f husk extracts as corrosion inhibitors and bactericide in oil field 2013. Vol. 7(1). P. 109.
71. Ramalingam Malathy OR., Mayakrishnan P., Kathirvel K., Ill-Min C. Seung-Hyun K.. Comparative Polyphenol Composition, Antioxidant and Anticorrosion Properties in Various Parts of *Panax ginseng* Extracted in Different Solvents. *Appl. Sci*. 2021. Vol. 11(1). P. 93.

72. Emori W., Run-Hua Z., Okafor P. C., Xing-Wen Z., Tao H., Wei K., Xiu-Zhou L., Chun-Ru C. Adsorption and corrosion inhibition performance of multi-phytoconstituents from *Dioscorea septemloba* on carbon steel in acidic media: Characterization, experimental and theoretical studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. 590. 124534.
73. Keramatnia M., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. Green production of bioactive components from herbal origins through one-pot oxidation/polymerization reactions and application as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019. Vol. 105. P. 134–149.
74. Wu Y., Zhang Y., Jiang Y., Li N., Zhang Y., Wang L., Zhang J. Exploration of walnut green husk extract as a renewable biomass source to develop highly effective corrosion inhibitors for magnesium alloys in sodium chloride solution: Integrated experimental and theoretical studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 1243. P. 130852.
75. Zhu L., Fan J., Huang H., Guo L., Zhu M., Zheng, X., Obot I. B. Inhibitive effect of different solvent fractions of bamboo shoots extract on the corrosion of mild steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 626. P. 126969.
76. Abdelaziz S., Benamira M., Messaadia L., Boughoues Y., Lahmar H., Boudjerda A.. Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of *Arbutus unedo* L. plant: An experimental and computational approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 619. P. 126496.
77. Fadhil H., Mraih F., Zouied D., Ayadi M.T., Cherif J.K. 2021. Anticorrosion Inhibition Behavior of *Rhus Pentaphylla* Fruit Extracts in (1M) HCl against Carbon Steel and their Chemical Characterization using HPLC-MS-ESI. *Chemistry Select*. Vol. 6(21). P. 5281–5289.
78. Fadhil H., Mraih F., Zouied D., Ayadi M. T., Cherif J. K. Anticorrosion Inhibition Behavior of *Rhus Pentaphylla* Fruit Extracts in (1M) HCl against Carbon Steel and their Chemical Characterization using HPLC-MS-ESI. *Chemistry Select*. 2021. 6(21). P. 5281–5289.
79. Miralrio A., Espinoza V. A. Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and Corrosive Media: A Review. *Processes*. 2020 Vol. 8(8). P. 942.
80. Umoren S.A., Solomon M.M., Obot I. B., Suleiman R. K.. Date palm leaves extract as a green and sustainable corrosion inhibitor for low carbon steel in

- 15 wt.% HCl solution: the role of extraction solvent on inhibition effect. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28(30). P. 40879–40894.
81. Xu W., Han E.-H., Wang Z. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. Vol. 35(1). 64–75.
82. Othman N. Kamil, Yahya S., Ismail M. Che. Corrosion inhibition of steel in 3.5% NaCl by rice straw extract. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. Vol. 70. P. 299–310.
83. Salmasifar A., Edraki M., Alibakhshi E., Ramezanzadeh B., Bahlakeh, G. Theoretical design coupled with experimental study of the effectiveness of the inhibitive molecules based on *Cynara scolymus* L extract toward chloride-induced corrosion of steel. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 332. P. 115742.
84. Chraka A., Raissouni I., Benseddik N., Khayar S., Ibn Mansour A., Belcadi H., Chaouket F., Bouchta D.. Aging time effect of Ammi visnaga (L.) lam essential oil on the chemical composition and corrosion inhibition of brass in 3% NaCl medium. Experimental and theoretical studies. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 22. P. 83 – 88.
85. F.A. Ansari, C. Verma Y.S. Siddiqui E.E. Ebenso, M.A. Quraishi Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2018. Vol. 7. no. 2. P. 126 – 150.
86. Basitnezhad F., Ebadi-Dehaghani H.. Controlled Release of Novel Volatile Corrosion Inhibitor (VCI) Nanoparticles Incorporated in Low Density Polyethylene (LDPE) Films for Steel Coverings: Correlation of Experimental Results with Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2020. Vol. 60(6). P. 416 – 434.
87. Marco A. G., Valente Jr., Luís M., Gonçalves J., Passaretti F., Arnaldo A. Cardoso J. A., Rodrigues C. S., Fugivara A., Benedetti V. Corrosion Protection of Steel by Volatile Corrosion Inhibitors: Vapor Analysis by Gas-Diffusion Microextraction and Mass Loss and Electrochemical Impedance in NaCl Deliquescence Tests *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2020. Vol. 31. no. 10. P. 2038 – 2048.
88. Ma T., Zhang H., Gao L., Zhang D., Zhao Y., Sun M. Dai Y. Surface modification for Al alloy by volatile corrosion inhibitors from cyclohexylamine, octanoic acid, and their reaction product. *Materials and Corrosion*. 2021. Vol. 72 (9). P. 1468 – 1477.

89. Wan S., Dong Z., Guo X.. Investigation on initial atmospheric corrosion of copper and inhibition performance of 2-phenyl imidazoline based on electrical resistance sensors. *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 262. P. 124321.
90. Xiaocui Wu, Frédéric Wiame*, Vincent Maurice, Philippe Marcus 2-Mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor deposited at ultra-low pressure on model copper surfaces. *Corrosion Science*. Vol. 166. P. 108464.
91. Wang, D., Wang C., Fang C., Zhou X., Pu M., Huang Y. *Materials Express*. 2020. Vol. 10, no. 9. P. 1435 – 1443.
92. Zhang D.-Q., Gao L.-X., Zhou G.-D. Polyamine compound as a volatile corrosion inhibitor for atmospheric corrosion of mild steel. 2007. Vol. 58(8). P. 594 – 598.
93. Hong-Liang Z., Teng-Fei M., Li-Xin G., Da-Quan Z., Guo-An W., Hong-Bin Y., Shi-Li W. Vapor phase assembly of urea–amine compounds and their protection against the atmospheric corrosion of carbon steel. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2020.
94. Da-quan Z., Zhong-xun An, Qing-yi P., Li-xin G., Guo-ding Z. Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel., *Corrosion Science*. Vol. 48, no 6, 2006. P. 1437-1448.
95. Asmara Y P. 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 257 012089.
96. Gangopadhyay S., Mahanwar P.A. Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review. *J Coat Technol Res*. 2018. Vol. 15. P. 789 – 807.
97. Chen Z., Cen H., Wei L., Cao Y., Guo X. Inhibitory action of garlic extract in the corrosion of copper under thin electrolyte layers. *Surface review and Letters*. 2019. Vol. 26. no. 01. P. 1850128.
98. Chen H., Wang L. Pretreatment strategies for Biochemical conversion of biomass. In: *Technologies for Biochemical Conversion of Biomass*. P. 21 64.
99. Chauhan D. S., Mazumder M.A., Jafar Quraishi M.A.; Ansari K.R.; Suleiman R.K. Microwave-assisted synthesis of a new Piperonal-Chitosan Schiff base as a bio-inspired corrosion inhibitor for oil-well acidizing. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 158. P. 231–243.
100. Singh A.K., Thakur S., Pani B., Chugh B., Lgaz H., Chung Ill-Min, Chaubey P., Pandey A.K., Singh J. Solvent-free microwave assisted synthesis and corrosion inhibition study of a series of hydrazones derived

- from thiophene derivatives: Experimental, surface and theoretical study. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 283. P. 788 – 803.
101. Pakiet M., Kowalczyk I., Garcia R. L., Moorcroft R., Nichol T., Smith T., Akid R., Brycki Bogumił. Gemini surfactant as multifunctional corrosion and biocorrosion inhibitors for mild steel. *Bioelectrochemistry*. 2019. Vol. 128. P. 252 – 262.
 102. Chaubey N., Savita Q. A., Chauhan D. S., Quraishi M.A. Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 321. 2021. P. 114385.
 103. Jaramillo A.F., Montoya L.F., Prabhakar J. M., Sanhueza J.P., Fernández K., Rohwerder M., Rojas D., Montalba C., Melendrez M.F. Formulation of a multifunctional coating based on polyphenols extracted from the Pine radiata bark and functionalized zinc oxide nanoparticles: Evaluation of hydrophobic and anticorrosive properties. *Progress in Organic Coatings*. 2019. Vol. 135. P. 191 – 204.
 104. Kuznetsov Yu.I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part iv. Magnesium alloys. *International journal of corrosion and scale inhibition*. 2021. Vol. 10. no. 1. P. 29 – 53.
 105. Jaramillo A.F., Montoya L.F., Prabhakar J. M., Sanhueza J.P., Fernández K., Rohwerder M., Rojas D., Montalba C., Melendrez M.F. Formulation of a multifunctional coating based on polyphenols extracted from the Pine radiata bark and functionalized zinc oxide nanoparticles: Evaluation of hydrophobic and anticorrosive properties. *Progress in Organic Coatings*. 2019. Vol. 135. 191–204.
 106. Chong Y.B.; Sun D., Zhang X., Yoon Y.C., Yang J. Robust multifunctional microcapsules with antibacterial and anticorrosion features. *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 372. P. 496 – 508.
 107. Yu. I. Kuznetsov. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, Vol. 7, no. 3. P. 271 – 307.
 108. Kumar H., Kumari M. Highly Efficient and Multi-Functional. Corrosion Inhibitor for Carbon Steel at Different Temperatures. *J. Bio. Tribo Corros*. 2021. Vol. 7. P. 159.
 109. Tuck B., Watkin E., Forsyth M. Evaluation of a novel, multi-functional inhibitor compound for prevention of biofilm formation on carbon steel in marine environments. 2021. *Sci Rep*. 11. P. 15697.

110. Lei C. M., Hang H., Huang X. G. Experimental study on multi-component corrosion inhibitor for steel bar in chloride environment. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 313. P. 125533.
111. Benjamin T., Nadia L., Elizabeth W., Anthony S., Maria F., Laura L. Efficiency of a Novel Multifunctional Corrosion Inhibitor Against Biofilms Developed on Carbon Steel Front. *Bioeng Biotechnol*. 2022. Vol. 10. P. 803559.
112. Rahal C., Masmoudi M., Abdelhedi R., Sabot R., Jeannin M., Bouaziz M., Refait P. Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 769. P. 53 – 61.
113. Philippe R., Chahla R., Masmoudi M. Corrosion inhibition of copper in 0.5 M NaCl solutions by aqueous andhydrolysis acid extracts of olive leaf. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 769. P. 53 – 61.
114. Ben H.M., Abubshait S.; Etteyeb N., Kamoun M., Dhouib A. Olive leaf extract as a green corrosion inhibitor of reinforced concrete contaminated with seawater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13(3). P. 4846 – 4856.
115. Pustaj G. Olive Leaf Extract as a Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in CO₂-Saturated Chloride–Carbonate Solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2016. P. 7811 – 7829.
116. Bouknana D., Hammouti B., Serghini caid H. Aqueous extracts of olive roots, stems, and leaves as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl medium. *Int J Ind Chem*. 2015. Vol. 6. P. 233 – 245.
117. Elabbasy H. M., Fouda A. S.. Olive leaf as green corrosion inhibitor for C-steel in Sulfamic acid solution. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2019. Vol. 12(3). P. 332 – 342.
118. Alibakhshi E., Ramezanzadeh M., Haddadi, S.A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. Persian Liquorice extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 210. P. 660 – 672.
119. Alibakhshi E., Ramezanzadeh M., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B., Mahdavian M., Motamedi M. Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 255. P. 185–198.
120. Naderia R., Bautista A., Velasco F., Soleimani M., Pourfath M. Use of licorice plant extract for controlling corrosion of steel rebar in chloride-

- polluted concrete pore solution *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. P. 117856.
121. Liu, Yongqi; Song, Zijian; Wang, Wanyi; Jiang, Linhua; Zhang, Yingjie; Guo, Mingzhi; Song, Fengyan; Xu, Na. Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 214. P. 298–307.
122. Wang W., Song Z., Guo M.; Jiang L., Xiao B., Jiang Q., Chu H.; Liu, Y. Zhang Y., Xu N. Employing ginger extract as an eco-friendly corrosion inhibitor in cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 228. P. 116713.
123. Asfia M. P., Rezaei M., Bahlakeh G. Corrosion prevention of AISI 304 stainless steel in hydrochloric acid medium using garlic extract as a green corrosion inhibitor: Electrochemical and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. P. 113679.
124. Narenkumar J., Parthipan P., Usha R. N. A; Benelli G., M. K., Rajasekar A. Ginger extract as green biocide to control microbial corrosion of mild steel. *3 Biotech*. 2017. Vol. 7(2). P. 133.
125. Subramanian A. K., Arumugam, S.; Mallaiya K., Subramaniam, R. Synergistic Effect on Corrosion Inhibition Efficiency of Ginger Affinale Extract in Controlling Corrosion of Mild Steel in Acid Mediumю. *Journal of the Korean Chemical Society*. 2013. Vol. 57. no 6. P. 672-676.
126. Ahanotu C. C.; Onyeachu I. B.; Solomon M. M., Chikwe I.S., Chikwe O.B., Eziukwu C. A. Pterocarpus santalinoides leaves extract as a sustainable and potent inhibitor for low carbon steel in a simulated pickling medium. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020. Vol. 15. P. 100196.
127. Ofoma E.O., Ekemezie P.N., Emeruwa C.N. Mild steel deterioration inhibition in 1.0M and 5.0M tetraoxosulphate (VI) acid using leaf extract of Pterocarpus santalinoides. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2018. 22(8), 1337.
128. Onukwube N.D., Awomukwu D. A. Brown N. Inhibition of corrosion of mild steel in alkaline medium by ethanol extract of pterocarpus soyauxii taub leaves. *Ewemen Journal of Analytical & Environmental Chemistry* 2016. Vol. 2 no. 1. P. 38 – 44.
129. Halambek J., Cindri I., Ninevi G.A. Evaluation of pectin isolated from tomato peel waste as natural tin corrosion inhibitor in sodium chloride/acetic acid solution. *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 234. P. 115940.

130. Ninčević G., Antonela D. S., Bosiljkov T., Halambek J., Zorić Z., Dragović-Uzelac V., Petrović M., Rimac B. S. Valorisation of Tomato Peel Waste as a Sustainable Source for Pectin, Polyphenols and Fatty Acids Recovery Using Sequential Extraction. *Waste and Biomass Valorization*. 2020. Vol. 11. P. 4593–4611.
131. M'hiri N., Veys-Renaux D., Rocca E., Ioannou I., Boudhrioua N. M.; Ghoul M. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds. *Corrosion Science*. 2016. Vol. 102. P. 55-62.
132. Wu Y., Zhang Y., Jiang Y., Qian Y., Guo X.; Wang L., Zhang J. Orange peel extracts as biodegradable corrosion inhibitor for magnesium alloy in NaCl solution: Experimental and theoretical studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. Vol. 115. P. 35-46.
133. Cisneros, M. G. V. , Torres, A. R. , Saldaña-Hereida, A. , Salinas-Sánchez, D. O. Behavior of *Prunus persica* as Green and Friendly Corrosion Inhibitor for Corrosion Protection. In: Küden, A. B. , Kuden, A. , editors. *Prunus - Recent Advances [Working Title] [Internet]*. London: IntechOpen; 2021.
134. Gülđen A., Asan A. Inhibitor effect of nicotinamide on corrosion of aluminum. *Journal of Molecular Structure*. 2019. Vol. 1201. 2020. P. 127184.
135. Devikala S., Kamaraj P., Arthanareeswari M., Patel Milin B. Green corrosion inhibition of mild steel by aqueous *Allium sativum* extract in 3.5% NaCl. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 14. P. 580–589.
136. El-Etre A.Y., Abdallah M., El-Tantawy Z.E. Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. 2005. Vol. 47(2). P. 385–395.
137. Devi N.R., Karthiga N., Keerthana R., Umasankareswari T., Krishnaveni A., Singh G., Rajendran S. Extracts of leaves as corrosion inhibitors – An overview and corrosion inhibition by an aqueous extract of henna leaves (*Lawsonia inermis*). *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2020. Vol. 9. no. 4. P. 1169–1193.
138. Jayaraman N., Azhagesan A., Mohamad S. A., Sandhanasamy D., Abudukeremu K., Maruthamuthu M., Kannanf A. R.. Effect of crude methanolic extract of *Lawsonia inermis* for anti-biofilm on mild steel 1010 and its effect on corrosion in a re-circulating wastewater system *Journal of King Saud University – Science*. 2021. Vol. 33. no 8. P. 101611.
139. Fawzy A., Abdallah M., Zaafarany I.A., Ahmed S.A., Althagafi I.I. (2018). Thermodynamic, kinetic and mechanistic approach to the corrosion

- inhibition of carbon steel by new synthesized amino acids-based surfactants as green inhibitors in neutral and alkaline aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 265. P. 276-291.
140. Khaled M. I. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions. 2007. Vol. 52(28). P. 7811–7819.
141. Yee Y. P., Saud S. N., Hamzah E. Pomelo Peel Extract as Corrosion Inhibitor for Steel in Simulated Seawater and Acidic Mediums. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2020. Vol. 29(4). P. 2202–2215.
142. Bi-lan Lina, Jun-jie Shaoa, Yu-ye Xu, Yi-ming Laia, Zhong-ning Zhao. Adsorption and corrosion of renewable inhibitor of Pomelo peel extract for mild steel in phosphoric acid solution *Arabian Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 14. no 5. P. 103114.
143. Sun Z., Singh A., Xu X., Chen S., Liu W., Lin Y. Inhibition effect of pomelo peel extract for N80 steel in 3.5% NaCl saturated with CO₂ solution. *Research on Chemical Intermediates*. 2017. Vol. 43. P. 6719–6736.
144. Rodrigues S. R. S., Dalmoro V., Santos J.H. Z. An evaluation of Acacia mearnsiitannin as an aluminum corrosion inhibitor in acid, alkaline, and neutral media. *Materials and Corrosion*. 2020. Vol. 71. no 7. P. 1160-1174
145. Bilan L., Shiwei Z., Jiapo L., Yuye X. Corrosion Inhibition Effect of Cefotaxime Sodium on Mild Steel in Acidic and Neutral Media. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020. Vol. 15. P. 2335 – 2353.
146. Magni M., Postiglione E., Marzorati S., Verotta L., Trasatti S. P. Green Corrosion Inhibitors from Agri-Food Wastes: The Case of Punica granatum Extract and Its Constituent Ellagic Acid. A Validation Study. *Processes*. 2020. 8(3). P. 272.
147. Ashassi-Sorkhabi H., Mirzaee S., Rostamikia T., Bagheri R. Pomegranate (Punica granatum) Peel Extract as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *International Journal of Corrosion*. 2015. P. 1–6.
148. Abboud Y., Tanane O., Bouari A. El, Salghi R., Hammouti B., Chetouani A., Jodeh S. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution using pomegranate leave extracts. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2016. Vol. 51. no. P. 557 – 565.
149. Маттсон З. Электрохимическая коррозия. –М.: Металлургия, 1991. –158 с

150. Sabri C. M., Ali S. T. Characterization and Study the Inhibition Activity of Pomegranate Peel Extract for a-Brass corrosion in H₂SO₄ Solution. *Oriental Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 33(3). P. 1241–1251.
151. Loto R. T., Loto C., Oyedeko F. Corrosion inhibition performance of celery, pomegranate and green tea extracts on mild steel in dilute sulphuric acid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 872. P. 012051.
152. Marsoulac A. M., Ijjaalia F., Elhajjaji M., Salim T. R., Boukirc A.. Phytochemical screening, total phenolic and flavonoid methanolic extract of pomegranate bark (*Punica granatum L*): Evaluation of the inhibitory effect in acidic medium 1 M HCl. 2020. Vol. 27. no 4. P. 3193 – 3198.
153. Gang C., Min Z., Min P., Xiao-qing H. Extracts of *Punica granatum* Linne husk as green and eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in oil fields. 2013. Vol. 39(8). P. 3545–3552.
154. Rashid K., Khadom A.. Evaluation of environmentally friendly inhibitor for corrosion of mild steel in phosphoric acid solution: unconventional approach. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2018. Vol. 65(5). P. 506–514.
155. Ait A.A., Veys R. D.; Rocca E. Pomegranate peels crude extract as a corrosion inhibitor of mild steel in HCl medium: Passivation and hydrophobic effect. *Materials and Corrosion*. 2020. 11049. Vol. 71. 148-154.
156. Umoren S.A., Solomon M.M., Eduok U. M., Obot I. B., Israel A. U. Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. Vol. 2(2). P. 1048 – 1060.
157. Umoren S.A., Obot I.B., Israel A.U., Asuquo P.O., Solomon M.M., Eduok U.M., Udoh A.P. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using coconut coir dust extracted from water and methanol as solvents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20(5). 3612 – 3622.
158. Pal S., Lgaz H., Tiwari P., Ill-Min C., Gopal Ji., Prakash Rajiv. Experimental and theoretical investigation of aqueous and methanolic extracts of *Prunus dulcis* peels as green corrosion inhibitors of mild steel in aggressive chloride media. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. 276. P. 347–361.

159. Dehghani A., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B., Ramezanzadeh M. Electronic/atomic level fundamental theoretical evaluations combined with electrochemical/surface examinations of Tamarindus indica aqueous extract as a new green inhibitor for mild steel in acidic solution (HCl 1 M). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019. Vol. 102. P. 349–377.
160. Jayakumar S., Nandakumar T., Vadivel M., Thinaharan, C.G., Rani P.; Philip J.. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl using Tamarindus indica extract: electrochemical, surface and spectroscopic studies. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2020. Vol. 34. P. 1–31.
161. Akbarzadeh S., Ramezanzadeh B., Bahlakeh G., Ramezanzadeh M. Molecular/electronic/atomic-level simulation and experimental exploration of the corrosion inhibiting molecules attraction at the steel/chloride-containing solution interface. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 296. 111809.
162. Ayah E., Orubite-Okorosaye K., James AO. Methanolic and Aqueous Extracts of Corn Silk as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid at Different Temperatures. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2018. Vol. 22(3). P. 439.
163. Othman N.K.; Yahya S., Ismail M.C. Corrosion inhibition of steel in 3.5% NaCl by rice straw extract. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. Vol. 70. P. 299-310.
164. Rabihtul Z., Norinsan K. O., Irman A. R., Azman J. Effect of rice straw extract and alkali lignin on the corrosion inhibition of carbon steel. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 2014. Vol. 18. no 1. P. 204 – 211.
165. Yahya S., Othman N.K., Ismail M.C. Corrosion inhibition of steel in multiple flow loop under 3.5% NaCl in the presence of rice straw extracts, lignin and ethylene glycol. *Engineering Failure Analysis*. 2019. Vol. 100. P. 365 – 380.
166. Fouda A.S., Gadow H.S., Abd Elal E.G. Corrosion Inhibition of Aluminium by Rice Straw Extract in 2 M Hydrochloric Acid Solution. *J Bio Tribo Corros*. 2021. Vol. 7. 102.
167. Dehghani A., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B. Green Eucalyptus leaf extract: A potent source of bio-active corrosion inhibitors for mild steel. *Bioelectrochemistry*. 2019. Vol. 130. 107339.
168. Abdel-Gaber A. M., Rahal H. T., Beqai F.T. Eucalyptus leaf extract as a eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric and phosphoric

- acid solutions. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2020. 11. P. 123 – 132.
169. Ishaq Y.L., Fatima K. A., Sani I., Shinggu D.Y., Abdurrahman Hudu Corrosion and Kinetic Study of Eucalyptus camaldulensis Seeds Extract Percolated with Methanol on Aluminium Coupons in HCl Earthline. *Journal of Chemical Sciences*. Vol. 3. 2020. P. 61 – 76.
170. Tabatabaei majd, M., Bahlakeh G., Dehghani A., Ramezanzadeh B., Ramezanzadeh M. Combined molecular simulation, DFT computation and electrochemical studies of the mild steel corrosion protection against NaCl solution using aqueous Eucalyptus leaves extract molecules linked with zinc ions. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 294. P. 111550.
171. Haldhar R., Prasad D. Corrosion Resistance and Surface Protective Performance of Waste Material of Eucalyptus globulus for Low Carbon Steel. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2020. 6(2). P. 48.
172. Belakhdar A., Ferkous H., Djellali S., Sahraoui R., Lahbib H.; Amor Y. B., Erto A., Balsamo M., Benguerba Y. Computational and experimental studies on the efficiency of Rosmarinus officinalis polyphenols as green corrosion inhibitors for XC48 steel in acidic medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 606. 125458.
173. Kliškić M., Radošević J., Gudić S. Aqueous extract of Rosmarinus officinalis L. as inhibitor of Al–Mg alloy corrosion in chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000. Vol. 30. 823 – 830.
174. Roland T., Loto C., Akintoye L., Muyiwa F., Gabriel O. Comparative assessment and statistical data of admixed rosemary and castor oil on the corrosion inhibition of high carbon and P4 low carbon mold steels. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 49. no 5. P. 1926 – 1931.
175. Shahmoradi A. R., Ranjbarghanei M., Javidparvar A. A., Guo L., Berdimurodov E., Ramezanzadeh B. Theoretical and surface/electrochemical investigations of walnut fruit green husk extract as effective inhibitor for mild-steel corrosion in 1M HCl electrolyte. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 338. P. 116550.
176. Wu Y., Zhang Y., Jiang Y., Li N., Zhang Y., Wang L., Zhang J. Exploration of walnut green husk extract as a renewable biomass source to develop highly effective corrosion inhibitors for magnesium alloys in sodium chloride solution: Integrated experimental and theoretical studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. 626. P. 126969.

177. Li X., Deng S. Synergistic inhibition effect of walnut green husk extract and potassium iodide on the corrosion of cold rolled steel in trichloroacetic acid solution. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9(6). P. 15604 – 15620.
178. Li X., Deng S., Du G., Xie X. Synergistic inhibition effect of walnut green husk extract and sodium lignosulfonate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. Vol. 114. 263 – 283.
179. Haddadi S.A., Alibakhshi E., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the Juglans regia green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 284. P. 682 – 699.
180. Seyyed A., Haddadia M., Keramatinia M., Ramezanzadeh B., Ramezanzadeh D. Experimental Investigation of the Highly Active Corrosion Inhibitive Green Molecules Based on Zinc Cations/Nepeta Pogonosperma Extract and toward the Corrosion Mitigation of Mild Steel in the Saline Solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. 128613
181. Shahinia M.H., Ramezanzadeha M., Ramezanzadeha B. Effective steel alloy surface protection from HCl attacks using Nepeta Pogonesperma plant stems extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 634. 127990.
182. Kamaruzzaman W.M.I., Nasir W.M., Hamidi N.A.M. Frontiers in Organic Corrosion Inhibitors for Chloride and Acidic Media: A Review. *J Bio Tribo Corros*. 2022. 8. 37.
183. Chraka A., Raissouni I.; Benseddik N.; Khayar S., Ibn Mansour A., Belcadi H., Chaouket F., Bouchta D. Aging time effect of Ammi visnaga (L.) lam essential oil on the chemical composition and corrosion inhibition of brass in 3% NaCl medium. Experimental and theoretical studies. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 22. no 1. 2020. P. 83 – 88.
184. Dehghani A., Mostafatabar A.H., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B. A detailed study on the synergistic corrosion inhibition impact of the Quercetin molecules and trivalent europium salt on mild steel; electrochemical/surface studies, DFT modeling, and MC/MD computer simulation. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 316. 113914. P. 113914.
185. Томашов Н.Д., Альтовський Р.М.:Сб.: «Коррозия металлов и сплавов». М., Metallurgizdat,1963. – 141 с.

186. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія: підруч. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
187. Коррозия. Справ. Изд. Под ред Л.Л. Шрайера. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
188. Погребова И.С. Механизм действия комбинированных ингибиторов коррозии на основе смесей органических соединений и ионов металлов. *Украинский химический журнал*. 1982. №12 (Т.48). 1275-1280 с.
189. Погребова И.С. Эффект синергизма при ингибировании коррозии металлов. – Киев: Об-во «Знание», 1980. – 32 с.
190. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов. *Защита металлов*. 2002. Т.38. №2 С. 122–131.
191. Донченко М. Пасивуюча обробка заліза та маловуглецевої сталі для тимчасового захисту від атмосферної корозії/ М.Донченко, С.Фроленкова, Н.Білоусова, О.Срібна. *Фіз.-хім. Механіка матеріалі*. 2007. №6. С. 124–129.
192. Образцов В.Б., Аміруллоєва Н. В., Судак О., Данилов Ф.Й. Вплив природи замісника на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів (спец. Випуск)*. 2010. Т. 2. №8. С. 423–428 с.
193. Антропов Л.И. Ингибиторы коррозии металлов Л.И. Антропов, Е.М. Макушин, В.Ф. Панасенко. – К.: Техника, 1981. – 183 с.
194. Ледовских В.М., Кулешова Н.Ф.. Ингибиторы коррозии металлов в нейтральных средах. *Вестник Киевского политехнического ин-та, серия хим. машиностроение и технология*. 1982. вып.19. С 59–61.
195. Фрумкин А.Н. Влияние Адсорбции нейтральных молекул и органических катионов на кинетику электродных процессов. Основные вопросы современной электрохимии. М.: - Мир, 1965. С. 302–317.
196. Wu, Yaxu; Zhang, Yuanmi; Jiang, Yumiao; Qian, Yafeng; Guo, Xugeng; Wang, Li; Zhang, Jinglai. Orange peel extracts as biodegradable corrosion inhibitor for magnesium alloy in NaCl solution: Experimental and theoretical studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. Vol. 115. P. 35 – 46.
197. Ramezanzadeh M., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B., Sanaei Z. Adsorption mechanism and synergistic corrosion-inhibiting effect between the green Nettle leaves extract and Zn²⁺ cations on carbon steel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. Vol. 77. P. 323 – 343

198. Ramezanzadeh M., Sanaei Z., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B. Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations. *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 256. 2018. P. 67 – 83.
199. Alibakhshi E., Ramezanzadeh, M., Haddadi, S.A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. (2018). Persian Licorice extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 210. P. 660 – 672.
200. Benabida A., Galai M., Cherkaoui M., Dagdag O. Potentials of Nigella Sativa Oil as Inhibition towards the Corrosion of Mild Steel in Neutral Media. *Analytical & Bioanalytical electrochemistr*. 2016. 8(8). 962 – 976.
201. Nasr K., Fedel M., Essalah K., Deflorian F., Souissi N. Experimental and theoretical study of Matricaria recutita chamomile extract as corrosion inhibitor for steel in neutral chloride media. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2018. Vol. 65 no. 3. P. 292 – 309.
202. Shabani-Nooshabadi M., Ghandchi M.S. Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 31. 25. P. 231 – 237.
203. Abdulazeez, Ismail; Khaled, Mazen; Al-Saadi, Abdulaziz A. Impact of electron-withdrawing and electron-donating substituents on the corrosion inhibitive properties of benzimidazole derivatives: A quantum chemical study. *Journal of Molecular Structure*. 1196. 348 – 355.
204. JianjiaShenaDongYangaLinruiMaaZesongGaoaAijunYanbQiangqiang Liaoc Exploration of neonicotinoids as novel corrosion inhibitors for copper in a NaCl solution: Experimental and theoretical studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 636. 128058
205. Weiwei Z., Chaoyi L., Wenjia W., Benzhe L., Xiaowan L., Yujie L., Hanyu G., Shuchen C., Yuanyuan F. Laminarin and sodium molybdate as efficient sustainable inhibitor for Q235 steel in sodium chloride solution *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 637. 128199
206. Dahmani K., Galai M., Ouakki M., Cherkaoui M., Tourir R., ErkannS., El Ibrahimy B. Quantum chemical and molecular dynamic simulation studies

- for the identification of the extracted cinnamon essential oil constituent responsible for copper corrosion inhibition in acidified 3.0 wt% NaCl medium. *Inorganic Chemistry Communications*. 2021. 124. 108409.
207. Ren X., Xu S., Gu X.; Tan B., Hao J., Feng L., Ren W., Gao F., Zhang S., Xiao Y., Huang L. Hyperbranched molecules having multiple functional groups as effective corrosion inhibitors for Al alloys in aqueous NaCl. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. Vol. 585. P. 614-626.
208. Sundaram R. G., Vengatesh G., Sundaravadivelu M. Surface Morphological and Quantum Chemical Studies of Some Expired Drug Molecules as Potential Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Chloride Medium. *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 22. 100841.
209. Khiya Z., Hayani M., Gamar A., Kharchouf S., Amine S., Berrekhis F. B.A.; Zair T., Elhilali F. Valorization of the *Salvia officinalis* L of the Morocco bioactive extracts: Phytochemistry, antioxidant and anticorrosive activities. *Journal of King Saud University – Science*. 2019. Vol.31, no 3. P. 322 – 335
210. Etteyeb N., Nóvoa X.R. Inhibition effect of some trees cultivated in arid regions against the corrosion of steel reinforcement in alkaline chloride solution. *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 471 – 482.
211. Bourzi Hassan, Oukhrib R., Ibrahimi B. El., Oualid H.A., Abdellaoui Y., Balkard B., Hilali M., Issami S. El. Understanding of anti-corrosive behavior of some tetrazole derivatives in acidic medium: adsorption on Cu (111) surface using quantum chemical calculations and Monte Carlo simulations. *Surface Science*. 2020. 702. 121692.
212. Bouoidina A., Ech-chihbi E., El-Hajjaji F., El Ibrahimi B., Kaya S., Taleb M. Anisole derivatives as sustainable-green inhibitors for mild steel corrosion in 1 M HCl: DFT and molecular dynamic simulations approach. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. 324. 115088.
213. El Ibrahimi B., Baddouh A., Oukhrib R., El Issami S., Hafidi Z., Bazzi L. Electrochemical and in silico investigations into the corrosion inhibition of cyclic amino acids on tin metal in the saline environment. *Surfaces and Interfaces*. 2021. 23. 100966.
214. Sulaiman K.O., Onawole A.T., Faye O.; Shuaib D. T. Understanding the corrosion inhibition of mild steel by selected green compounds using chemical quantum based assessments and molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 279. P. 342 – 350.
215. Zhu Y., Sun Q., Wang Y., Tang J., Wang Y., Wang H. Molecular dynamic simulation and experimental investigation on the synergistic

- mechanism and synergistic effect of oleic acid imidazoline and l-cysteine corrosion inhibitors. *Corrosion Science*. 2021. Vol. 185. P. 109414.
216. Dehghani A., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B., Ramezanzadeh M. 2019. Applying detailed molecular/atomic level simulation studies and electrochemical explorations of the green inhibiting molecules adsorption at the interface of the acid solution-steel substrate. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. P. Vol. 299. 112220.
217. Athul K. K., Thilagavathy P., Nalini D. Inhibitory action of Macaranga peltata leaves extract on the corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric Acid - Quantum chemical approach. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 47. no 3. 2021. P. 858 – 862.
218. Khadom A. A., Kadhim M. M., Anaee R. A., Mahood H. B., Mahdi M. S., Salman A. W. Theoretical evaluation of Citrus Aurantium leaf extract as green inhibitor for chemical and biological corrosion of mild steel in acidic solution: Statistical, molecular dynamics, docking, and quantum mechanics study. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. P. 116978.
219. Khadom A. A., Kadhim M. M., Anaee R. A., Mahood H. B., Mahdi M. S., Salman A. W. Theoretical evaluation of Citrus Aurantium leaf extract as green inhibitor for chemical and biological corrosion of mild steel in acidic solution: Statistical, molecular dynamics, docking, and quantum mechanics study. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 340. P. 117136.
220. Radi M., Melian R., Galai M., Dkhirche N., Makha M., Verma C., Ebn Touhami M.. Pumpkin seeds as an eco-friendly corrosion inhibitor for 7075-T6 alloy in 3.5% NaCl solution: Electrochemical, surface and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 337. P. 116547.
221. Hossein J.M.A., Dehghani A., Ramezanzadeh B. Investigating the effectiveness of Watermelon extract-zinc ions for steel alloy corrosion mitigation in sodium chloride solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. 346. P. 117086.
222. Jeeja R.A.T., Asha T. M., Arshad A.J. The influence of aqueous and alcoholic extracts of Garcinia cambogia fruit rind in the management of mild steel corrosion in hydrochloric acid: Theoretical and electroanalytical studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. P. 117873.
223. Mostafatabara A. H., Dehghani A., Ghahremani P., G. Bahlakeha, Ramezanzadeh B. Molecular-dynamic/DFT-electronic theoretical studies coupled with electrochemical investigations of the carrot pomace extract

- molecules inhibiting potency toward mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. P. 118344.
224. Yundong W., Lei G., Yuanbin S. Insight on the corrosion inhibition performance of psidium guajava linn leaves extract. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. P. 117858.
225. Zakariaa Mohamed K., Abbasb A., Mahmoud A. B.. Herbal expired drug bearing glycosides and polysaccharides moieties as green and cost-effective oilfield corrosion inhibitor: Electrochemical and computational studies *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 352. P. 118689.
226. Anees A., Khadoma S. A., Jassim M. M. Kadhimcde N.B.A. Influence of apricot constituents as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium: A theoretical approach *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 347. 2022. P. 117984.
227. Ruby A., Goncagul S., Saman Z., Dakeshwar K. V., Jeenat A., Lei G., Chandrabhan V., Eno E Ebenso, M.A. Quraishi. Corrosion inhibition of steel using different families of organic compounds: Past and present progress *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 348. P. 118373.
228. Berrissoul A., Ouarhach, A., Benhiba F., Romane A., Zarrouk A., Guenbour A., Dikici B., Dafali A. Evaluation of *Lavandula mairei* extract as green inhibitor for mild steel corrosion in 1M HCl solution. Experimental and theoretical approach. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 313. P. 113493.
229. Gust J., Wawer I.. Relationship Between Radical Scavenging Effects and Anticorrosive Properties of Polyphenols. *Corrosion*. 1995. 51(1). P. 37 – 44.
230. Ill-Min C., Seung-Hyun K., HemapriyaV., Kathirvel K., Prabakaran M. Inhibition behaviour of *Tragia involucrata* L. phenolic compounds against acidic medium corrosion in low carbon steel surface. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 27, no 3. 2019. P. 717-725.
231. Kang W.T., Kassim M. J. A correlation study on the phenolic profiles and corrosion inhibition properties of mangrove tannins (*Rhizophora apiculata*) as affected by extraction solvents. 2011. Vol. 53(2). P. 569 – 574.
232. Gołębiewska E., Kalinowska M., Yildiz G. Sustainable Use of Apple Pomace (AP) in Different Industrial Sectors. *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 1788.
233. Shamsuzzaman M, Kalaiselvi K, Prabakaran M. Evaluation of Antioxidant and Anticorrosive Activities of *Cerriops tagal* Plant Extract. *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11(21). P. 10150.

234. Bendaif H., Melhaoui A., Bouyanzer A., Hammouti B. and Ouadi Y. El, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2017. Vol. 8. no. 12. P. 4475.
235. Salhi A., Bouyanzer A., Chetouani A., Barkany S. El, Amhamdi H., Hamdani I., Zarrouk A., Hammouti B., Desjobert J.M., Costa J.. *Mor. J. Chem.* 2017. Vol. 5. no. 1. P. 59 – 71.
236. Salhi A., Bouyanzer A., Mounsi I. El, Bendaha H., Hamdani I., Ouariachi E. El, Chetouani A., Chahboun N., Hammouti B., Desjobert J.M. Costa J. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016. Vol. 7. no. 11. P. 3949.
237. Ramalingam M., Mayakrishnan P., Kathirvel K., Ill-Min C. Seung-Hyun, Comparative K.. Polyphenol Composition, Antioxidant and Anticorrosion Properties in Various Parts of Panax ginseng Extracted in Different Solvents. *Appl. Sci.* 2021. 11(1). P. 93.
238. Bouoidina A., Chaouch M., Abdellaoui A., Iahkimi A., Hammouti B., El-Hajjaji F.; Taleb M.; Nahle A., Qiao L., Yan Y. Essential oil of “*Foeniculumvulgare*”: antioxidant and corrosion inhibitor on mild steel immersed in hydrochloric medium. *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 2017. Vol. 64. no. 5. P. 563 – 572.
239. M'hiri N., Veys-Renaux D., Rocca E., Ioannou I., Boudhrioua N. M., Ghouli M.. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds. *Corrosion Science.* 2016. Vol. 102. P. 55-62.
240. Jerković I., Radonić A., Kranjac M., Zekić M., Marijanović Z., Gudić S., Kliškić M. *Chemical Papers.* 2016. 70. no. 6. P. 726–736.
241. Fernine Y., Ech-chihbi E., Arrousse N., El Hajjaji F., Bousraf F., Ebn Touhami, M. Taleb, M. *Ocimum basilicum* seeds extract as an environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for aluminium alloy 2024 -T3 corrosion in 3 wt% NaCl medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2021. Vol. 627. P. 127232.
242. Ahangar M., Izadi M., Shahrabi T., Iman M. The synergistic effect of zinc acetate on the protective behavior of sodium lignosulfonate for corrosion prevention of mild steel in 3.5 wt% NaCl electrolyte: Surface and electrochemical studies. *Journal of Molecular Liquids.* 2020. Vol. 314. P. 113617.
243. Ramezanzadeh M., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B. Elucidating detailed experimental and fundamental understandings concerning the green organic-inorganic corrosion inhibiting molecules onto steel in chloride solution. *Journal of Molecular Liquids.* 2019. Vol. 290. 111212.

244. Chandrabhan V., Quraishia M.A, Kyong Y., Rhee P. Aqueous phase polymeric corrosion inhibitors: Recent advancements and future opportunities. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 348. P. 118387.
245. Muhammad M. A., Kumar M., Akeem Y. A., Obot I.B., Majad Khanac A. A novel trans-esterified water soluble hyperbranched polymer for surface protection of X60 steel: Experimental and theoretical approach. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 349. P. 118091.
246. Mouaden Khadija EL., Chauhan, D.S., Quraishi, M.A., Bazzi L. (). Thiocarbohydrazide-crosslinked chitosan as a bioinspired corrosion inhibitor for protection of stainless steel in 3.5% NaCl. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020. Vol. 15. P. 100213.
247. Chauhan D. S.; Mouaden Khadija EL, Quraishi M.A., Bazzi L.. Aminotriazolethiol-functionalized chitosan as a macromolecule-based bioinspired corrosion inhibitor for surface protection of stainless steel in 3.5% NaCl. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 152. P. 234–241.
248. Wang C., Chen J., Hu B., Liu Z., Wang C., Han J., Su M., Li Y., Li C. Modified chitosan-oligosaccharide and sodium silicate as efficient sustainable inhibitor for carbon steel against chloride-induced corrosion. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 238. P. 117823.
249. Cotting F., Aoki I.V. Octylsilanol and Ce(III) ions alternative corrosion inhibitors for carbon steel in chloride neutral solutions. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9(4). P. 8723–8734.
250. Nikpour S., Naderi R., Mahdavian M. Fabrication of silane coating with improved protection performance using *Mentha longifolia* extract. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. 88. P. 261 – 276.
251. Karattu V.K., Peringattu K.T., Jayakumar N., Gopalan N.K. Anticorrosive Performance of *Mangifera indica* L. Leaf Extract-Based Hybrid Coating on Steel. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4(6). P. 10176 – 10184.
252. Hongqiang F., Shuying L., Zongchang Z., Hua W., Zhicong S., Lin Z. Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films. 2011. Vol. 53(12). P. 4273 – 4281.
253. Rodošek M., Koželj M., Slemenik P.L., Cerc K.R., Gaberšček M., Surca A.K. Protective coatings for AA 2024 based on cyclotetrasiloxane and various alkoxy silanes. *Corrosion Science*. 2017. Vol. 126. P. 55 – 68.
254. Агафонкин А.В., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Формирование защитных нанослоев на металлах п-бензилбензилиденимином и (3-

- аминопропил)-триэтоксисиланом из газопаровой фазы // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 8. С. 24 – 30.
255. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Агафонкин А.В. О защите металлов от коррозии при конденсации на них влаги летучими ингибиторами. Коррозия: материалы, защита. 2009. № 10. С. 29 – 33.
256. Sugimura H., Hozumi A., Kameyama T., Takai O. Organosilane selfassembled monolayers formed at the vapour/solid interface. *Surface and Interface Analysis*. 2002. Vol. 34. no 1. P. 550 – 554
257. Osterholtz F.D., Pohl E.R. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1992. V. 6. P. 127–149.
258. Petrunin M.A.; Maksaeva L.B., Yurasova T.A., Terekhova E.V., Maleeva M.A., Kotenev V.A., Kablov E.N., Tsivadze A.Y. Formation of organosilicon self-organizing nanolayers on an iron surface from vapor phase and their effect on corrosion behavior of metal. *J. Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. Vol. 51. P. 1010–1017.
259. Semiletov A.M.; Chirkunov A.A., Kuznetsov Y.I., Andreeva N.P. Passivation of steel with aqueous solutions of trialkoxy silanes. *J. Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. Vol. 51. P. 1154–1159.
260. Gladkikh N.A., Makarychev Y.B., Chirkunov, A.A., Shapagin, A., Petrunin M.A., Maksaeva L.B., Maleeva M.A., Yurasova, T.A., Marshakov A.I. Formation of polymer-like anticorrosive films based on organosilanes with benzotriazole, carboxylic and phosphonic acids. Protection of copper and steel against atmospheric corrosion. *J. Prog. Org. Coat.* 2020. 141. 105544.
261. Petrunin M. A., Maksaeva L. B., Gladkikh N. A., Narkevich E. N., Yurasova T. A., Rybkin A. A., Terekhova E. V., Kotenev V. A., Kablov E. N., Tsivadze A. Yu. The effect of vinyl – siloxane nanolayers on the corrosion behavior of zinc. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 2018. V. 54. no 5. P. 795 – 803.
262. Gladkikh N. A., Maleeva M. A., Maksaeva L. B., Petrunin M. A., Rybkina A. A., Yurasova T.A., Marshakov A. I., Zalavutdinov R. Kh. Localized dissolution of carbon steel used for pipelines under constant cathodic polarization conditions. Initial stages of defect formation // *International journal of corrosion and scale inhibition*. 2018. Vol. 7. no 4. P 683 – 696.

263. Jeyaram R., Elango A., Siva T., Ayeshamariam A., Kaviyarasu K. Corrosion protection of silane based coatings on mild steel in an aggressive chloride ion environment. *Surfaces and Interfaces*. 2020. Vol. 18. 100423.
264. <https://www.fao.org/3/au825e/au825e.pdf>
265. <https://www.fao.org/3/I8862EN/i8862en.pdf>
266. <https://superagronom.com/news/14099-virobnitstvo-ovochiv-yagid-ta-fruktiv-v-ukrayini-za-ostanni-5-rokiv-zmenshilos-na-10>
267. FAOSTAT, Crops. 2016. Available online: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Accessed
268. Ajila C.M., Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D., Godbout S., Valero, J.R., Bio-processing of agro-byproducts to animal feed. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2012. Vol. 32 (4). P. 382–400.
269. Mussatto S.I., Dragone G., Guimaraes P.M.R., Silva J.P.A., Carneiro, L.M., Roberto, I.C., Vicente, A., Domingues, L., Teixeira, J.A., Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnol. Adv.* 2010. Vol. 28. P. 817–830
270. Moreno L., González A., Cuadros-Salcedo F., Cuadros-Blaázquez F., Feasibility of a novel use for agroindustrial biogas. *J. Clean. Prod.* 2017. 144. P. 48–56.
271. Morales A.B., Ros M., Ayuso L.M., Bustamante M.A., Moral R., Pascual J.A., Agroindustrial composts to reduce the use of peat and fungicides in the cultivation of muskmelon seedlings. *J. Sci. Food Agric.* 2017. Vol. 97. P. 875 – 881.
272. Mu H., Zhao C., Zhao Y., Li Y., Hua D., Zhanga X., Xu H.. Enhanced methane production by semicontinuous mesophilic co-digestion of potato waste and cabbage waste: performance and microbial characteristics analysis. *Bioresour. Technol.* 2017. Vol. 236. P. 68 – 76.
273. Mamma D., Kourtoglou E., Christakopoulos P., Fungal multienzyme production on industrial by-products of the citrus-processing industry. *Bioresour. Technol.* 2008. Vol. 99. P. 2373 – 2383.
274. Mata-Go´mez L.C., Montañez J.C., Mendez-Zavala A., Aguilar C.N. Biotechnological production of carotenoids by yeasts: an overview. *Microb. Cell Factories*. 2014. Vol. 13 (12). P. 1–11.
275. Mateo J.J., Maicas S. Valorization of winery and oil mill wastes by microbial technologies. *Food Res. Int.* 2015. Vol. 73. P. 13 – 25.
276. Imran M. Valorization of Peach (*Prunus persica*) Fruit Waste. In: Ramadan M.F., Farag M.A. (eds) *Mediterranean Fruits Bio-wastes*. Springer, Cham. 2022.

277. Aamir I., Patrick S.S., Rizvi S.H. Valorization of bioactive compounds in fruit pomace from agro-fruit industries: Present Insights and future challenges. *Food Bioscience*. 2021. Vol. 44. P. 101384.
278. Awasthi M. K., Ferreira J. A., Sirohi R., Sarsaiya S., Khoshnevisan, B., Baladi, S., Taherzadeh, M.J. A critical review on the development stage of biorefinery systems towards the management of apple processing-derived waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 143. P. 110972.
279. Farag Mohamed A., Abib Bishoy, Ayad Laila, Khattab Amira R. Sweet and bitter oranges: An updated comparative review of their bioactives, nutrition, food quality, therapeutic merits and biowaste valorization practices. *Food Chemistry*. 2020. Vol. 331. P. 127306.
280. Kukreti N., Kag S., Ruhel R., Kataria R. (2022) A Sustainable Biorefinery Approach to Valorize Corn Waste to Valuable Chemicals. In: Nandabalan Y.K., Garg V.K., Labhsetwar N.K., Singh A. (eds) Zero Waste Biorefinery. Energy, Environment, and Sustainability. Springer, Singapore.
281. Drogoudi P.D., Vemmos S., Pentelidis G., Petri E., Tzoutzoukou C., Karayiannis I. Physical characters and antioxidant, sugar, and mineral nutrient contents in fruit from 29 apricot (*Prunus armeniaca* L.) cultivars and hybrids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008. Vol. 56. P. 10754 –10760.
282. Casikan O., Bayazit S., Sumbul A. Fruit quality and phytochemical attributes of some apricot (*Prunus armeniaca* L.) cultivars as affected by genotype and season. *Not Bot Horti Agrobo*. 2012. Vol. 40. P. 284 – 294.
283. Melgarejo P., Calín-Sánchez Á., Carbonell-Barrachina Á.A., Mertínez-Nicolás J.J., Legua, P., Martínez, R., Hernández F. Antioxidant activity, volatile composition and sensory profile of four new very-early apricots (*Prunus armeniaca* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2014. Vol. 94. P. 85 – 94.
284. Ahmad U., Mushtaq Z., Ahmad R.S., Asghar N. Characterisation, oxidative perspectives and consumer acceptability of tomato waste powder supplemented cookies. *The Journal of Animal and Plant Science*. 2017. Vol. 27. P. 2045 – 2055.
285. Albahari P., Jug M., Radić K., Jurmanović S., Brnčić M., Rimac Brnčić S., Vitali Ćepo D. Characterization of olive pomace extract obtained by cyclodextrin-enhanced pulsed ultrasound assisted extraction. *LWT - Food Science and Technology*. 2018. Vol. 92. P. 22 – 31.

286. Benítez J. J., Castillo P. M., del Río J. C., León-Camacho M., Domínguez E., Heredia A., Guzmán-Puyol S., Athanassiou A., Heredia-Guerrero J. A. (). Valorization of tomato processing by-products: fatty acid extraction and production of bio-based materials. *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 1 – 13.
287. Botinestean C., Gruia A. T., Jianu I. Utilization of seeds from tomato processing wastes as raw material for oil production. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2015. Vol. 17. P. 118 – 124
288. Ćetković, G., Savatović, S., Ćanadović-Brunet, J., Djilas, S., Vulić, J., Mandić, A., & Ćetojević-Simin, D. (2012). Valorisation of phenolic composition, antioxidant and cell growth activities of tomato waste. *Food Chemistry*. 133. P. 938 – 945.
289. Ángeles Fernández de los, M., Espino M., Gomez F. J. V., Silva M. F. Novel approaches mediated by tailor-made green solvents for the extraction of phenolic compounds from agro-food industrial by-products. *Food Chemistry*. 2018. Vol. 239. P. 671– 678.
290. Di Donato P., Taurisano V., Tommonaro G., Pasquale V., Silván Jiménez J. M., de Pascual-Teresa S., Poli A., Nicolaus B. Biological properties of polyphenols extracts from agro industry's wastes. *Waste and Biomass Valorization*. 2018. Vol. 9. P. 1567 – 1578.
291. Elbadrawy E., Sello A. (). Evaluation of nutritional value and antioxidant activity of tomato peel extracts. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016. 9. Vol. P. 1010 – 1018.
292. El-Malah M. H., Hassanein M. M. M., Areif M. H., Al-Amrousi E. F. (). Utilization of Egyptian tomato waste as a potential source of natural antioxidants using solvents, microwave and ultrasound extraction methods. *American Journal of Food Technology*. 2015. Vol. 10. P. 14 – 25.
293. Fritsch C., Staebler, A., Happel A., Cubero Márquez M. A., Aguiló-Aguayo I., Abadias M., Gallur M., Cigognini I. M., Montanari A., López, M. J., Suárez-Estrella F., Brunton N., Luengo E., Sisti L., Ferri M., Belotti, G. Processing, valorization and application of bio-waste derived compounds from potato, tomato, olive and cereals: A review. *Sustainability*. 2017. Vol. 9. P. 1 –46.
294. Gharbi S., Renda L., La Barbera, M., Amri M., Messina C. M., Santulli A. Tunisian tomato by-products, as a potential source of natural bioactive compounds. *Natural Product Research*. 2017. Vol. 31. P. 626 – 631.

295. Løvdal T., Van Droogenbroeck B., Eroglu E. C., Kaniszewski S., Agati G., Verheul, M., Skipnes, D. Valorization of tomato surplus and waste fractions: A case study using Norway, Belgium, Poland, and Turkey as examples. *Foods*. 2019. Vol. 8. P. 1–21.
296. Lu Z., Wang J., Gao R., Ye F., Zhao G. Sustainable valorisation of tomato pomace: A comprehensive review. *Trends in Food Science and Technology*. 2019. Vol. 86. P. 172 – 187.
297. Naghshineh M., Olsen K., Georgiou C.A. 2013. Sustainable production of pectin from lime peel by high hydrostatic pressure treatment. *Food Chemistry*. Vol. 136. P. 472 – 478.
298. Ninčević Grassino A., Halambek J., Djaković S., Rimac Brnčić S., Dent M., Grabarić Z. Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin. *Food Hydrocolloids*. 2016. Vol. 52. P. 265 – 274.
299. Ninčević Grassino A., Brnčić M., Vikić-Topić D., Roca S., Dent M., Rimac Brnčić S. Ultrasound assisted extraction and characterization of pectin from tomato waste. *Food Chemistry*. 2016. Vol. 198. P. 93 – 100.
300. C. Li, Wang M.H. Antioxidant Activity of Peach Blossom Extracts, *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*. 2011. P. 46 – 53.
301. Rossato S.B., Haas C., Raseira M.d.C.B., Moreira J.C.F., Zuanazzi J.Â.S. Antioxidant potential of peels and fleshs of peaches from different cultivars. *Journal of medicinal food*. 2009. Vol. 12. P. 1119 – 1126.
302. Geng M., Li W., Yang R., Cui C., X. W. Antioxidant and antiproliferative activity (in vitro) of polyphenols from peach blossom, *Journal of Food. Agriculture & Environment*. 2013. Vol. 11. P. 429 – 433.
303. Delpino-Rius A., Eras J., Vilaro F., Cubero M.´ A., Balcells M., Canela-Garayoa R., Characterisation of phenolic compounds in processed fires from the juice industry. *Food Chemistry*. 2015. Vol. 172. P. 575 – 584.
304. Stojanovic B. T., Mitic S. S., Stojanovic G. S., Mitic M. N., Kostic D. A., Paunovic D. Dj., Arsic B. B. Phenolic profile and antioxidant activity of pulp and peel from peach and nectarine fruits. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*. 2016. Vol. 44. P. 175 – 182.
305. Gil M. I., Tomás-Barberán F. A., Hess-Pierce B., Kader A. A. (). Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002. Vol. 50. P. 4976 – 4982.

306. Perez-Bibbins B., Torrado-Agrasar A., Salgado J.M., Pinheiro de Souza Oliveira R., Domínguez J.M., Potential of lees from wine, beer and cider manufacturing as a source of economic nutrients: an overview. *Waste Manag.* 2015. Vol. 40. P. 72 – 81.
307. Olivera M., Duarte E. Integrated approach to winery waste: waste generation and data consolidation. *Front. Environ. Sci. Eng.* 2016. Vol. 10 (1). P. 168 – 176.
308. Yadav M., Goel G., Hatton F. L., Bhagat M., Mehta S. K., Mishra R. K., Bhojak N. A review on biomass-derived materials and their applications as corrosion inhibitors, catalysts, food and drug delivery agents. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry.* 2021. Vol. 4. P. 100153.
309. Lou Shyi-Neng, Lai Yi-Chun, Hsu Ya-Siou, Ho Chi-Tang. Phenolic Content, Antioxidant Activity and Effective Compounds of Kumquat Extracted by Different Solvents. *Food Chemistry.* 2016. Vol. 197. P. 1–6
310. Abdul Q.M., Shahzadi S. K., Bashir A., Munir A., Shahzad S. Evaluation of Phenolic Compounds and Antioxidant and Antimicrobial Activities of Some Common Herbs. *International Journal of Analytical Chemistry.* 2017. P. 1–6.
311. Ковальов В. М., Павлій О. І., Ісакова Т. І. Фармакогнозія з основами біохімії рослин / За ред. проф. В. М. Ковальова. – Харків: Прапор, 2000. – 704 с.
312. Плодівництво / Под ред. В.А. Колесникова. - М.: Колос, 1979. - 415 с.
313. Alcântara M. A.; de Lima B. P.I., de Albuquerque M., Bruno Raniere L.; de Lima A. E. A.; da Silva J. J. C.; de Andrade V. É.; dos Santos N.A.; de Magalhães C. A.M.T. Effect of the solvent composition on the profile of phenolic compounds extracted from chia seeds. *Food Chemistry.* 2019. Vol. 275. P. 489 – 496.
314. Clara M., Ángeles C., Xana Á., Ángel S.. The reuse of bio-waste from the invasive species *Tradescantia fluminensis* as a source of phenolic compounds. *Journal of Cleaner Production.* 2022. Vol. 336. P. 130293.
315. Herrera-Pool E., Ramos-Díaz A. L., Lizardi-Jiménez M. A., Pech-Cohuo S., Ayora-Talavera T., Cuevas-Bernardino J. C., Pacheco N. Effect of solvent polarity on the Ultrasound Assisted extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from habanero pepper leaves (*Capsicum chinense*) and its identification by UPLC-PDA-ESI-MS/MS. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2021. Vol. 76. P. 105658.

316. Shakun, A.S., Vorobyova, V.I., Chygyrynets, O.E., Skiba, M.I. Influence of solvent on the component composition and antioxidant properties of apricot cake (*Prunus armeniaca* L.) Extracts. *Journal of Chemistry*, 2020, 2020, 2913454
317. Herrera-Pool E., Ramos-Díaz A. L., Lizardi-Jiménez M. A., Pech-Cohuo S., Ayora-Talavera T., Cuevas-Bernardino J. C., Pacheco N. (). Effect of solvent polarity on the Ultrasound Assisted extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from habanero pepper leaves (*Capsicum chinense*) and its identification by UPLC-PDA-ESI-MS/MS. *Ultrasonics Sonochemistry*. Vol. 2021. 76. 105658.
318. Chaves JaÃ-sa Oliveira, de Souza Mariana C., da Silva, Laise Capelasso; Lachos-Perez D., Torres-Mayanga P. C., Machado Ana Paula da Fonseca Forster-Carneiro T., Rostagno M. A.. Extraction of Flavonoids From Natural Sources Using Modern Techniques. *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol. 8. P. 507887.
319. Tzanova M., Atanasov V., Yaneva, Z., Ivanova D., Dinev Toncho. Selectivity of Current Extraction Techniques for Flavonoids from Plant *Materials. Processes*. 2020. Vol. 8(10). P. 1222.
320. Cheaib D., El Darra N., Rajha H. N., Maroun R. G., Louka N. Systematic and Empirical Study of the Dependence of Polyphenol Recovery from Apricot Pomace on Temperature and Solvent Concentration Levels. *The Scientific World Journal*. 2018. P. 1–13.
321. Mokrani A., Madani K.. Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit. *Separation and Purification Technology*. 2016.
322. Bosso A., Guaita M., Petrozziello M. Influence of solvents on the composition of condensed tannins in grape pomace seed extracts. *Food Chemistry*. 2016. Vol. 207. P. 162–169.
323. Marina T.B., Sandra P., Zoran Z., Dragović-Uzelac V, Antonela N. G. Effect of Microwave-Assisted Extraction on Polyphenols Recovery from Tomato Peel. *Waste Acta Chim. Slov*. 2019. Vol. 66. P. 367 – 377.
324. Ill-Min C., Seung-Hyun K., Venkatesan H., Kathirvel K., Mayakrishnan P. Inhibition behaviour of *Tragia involucrata* L. phenolic compounds against acidic medium corrosion in low carbon steel surface. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019. Vol. 27, no 3. P. 717-725
325. Vorobyova V., Skiba M. Inhibition of mild steel corrosion in sodium chloride solution by apricot waste extract obtained from different solvent systems. *Pigment & Resin Technology*. 2022. Vol. 51 no. 2, P. 178 – 185.

326. Subramanian C., Ill-Min C., Seung-Hyun K., Prabakaran M. A study on anticorrosive property of phenolic components from *Pachysandra terminalis* against low carbon steel corrosion in acidic medium. *Pigment & Resin Technology*.2019. Vol. 48(5). P. 389 – 396.
327. Mayakrishnan P., Seung-Hyun K., Hemapriya V., Ill-Min C. Evaluation of polyphenol composition and anti-corrosion properties of *Cryptostegia grandiflora* plant extract on mild steel in acidic medium. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 37. P. 47 – 56.
328. Vorobyova V., Skiba M. Peach Pomace Extract as Efficient Sustainable Inhibitor for Carbon Steel against Chloride-Induced Corrosion. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2021. Vol. 7:11.
329. Vorobyova V., Skiba M., Vasyliiev G., Chygyrynets O. Component composition and antioxidant activity of the blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) and apricot pomace (*Prunus armeniaca* L.) extracts. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2021. Vol. 56. 4. P. 710-719.
330. Vorobyova, V., Skiba, M., Gnatko, E. Agri-food wastes extract as sustainable-green inhibitors corrosion of steel in sodium chloride solution: A close look at the mechanism of inhibiting action. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2023, 43, pp. 273–295.
331. Vorobyova V., Skiba M., Vasyliiev G. Extraction of phenolic compounds from tomato pomace using choline chloride–based deep eutectic solvents *Journal of Food Measurement and Characterization*. 2022. Vol. 16(2). P. 1087–1104
332. Vorobyova V., Sikorsky O., Skiba M., Vasyliiev G. Quebracho tannin as corrosion inhibitor in neutral media and novel rust conversion agent for enhanced corrosion protection. *South African Journal of Chemical Engineering*. 44, 2023. pp. 68–80.
333. Vasyliiev G. S, Vorobyova V. I., Linyucheva O. V. Evaluation of Reducing Ability and Antioxidant Activity of Fruit Pomace Extracts by Spectrophotometric and Electrochemical Methods. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. vol. 2020. ID 8869436. P. 1-16.
334. Vorobyova V., Vasyliiev G., Skiba M., Frolenkova S., Frolenkova S., Zaporozhets J., Gnatko O., Linyucheva O. Green extraction of phenolic compounds from grape pomace by deep eutectic solvent extraction: physicochemical properties, antioxidant capacity, *Chemical Papers*, 2022. DOI 10.1007/s11696-022-02635-w..
335. Vorobyova V., Skiba M., Shakun A. Characterising the phytochemical, antioxidant and inhibition properties of the apricot pomace

- extract (*Prunus armeniaca* L.) // 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.
336. Vorobyova V., Skiba M., Miliar Y. Enhanced phenolic compounds extraction from apricot pomace by natural deep eutectic solvent combined with ultrasonic-assisted extraction. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2021. Vol. 56. no 5. P. 919 – 931
337. Монографія. Зелені технології у промисловості. Василенко І.А., Чупринов Є.В., Іванченко А.В. М.І. Скиба, Воробйова В.І., В.В. Галиш – Дніпро: Акцент ПП, 2019. – 366 С. ISBN 978-966-921-240-5
338. Воробйова В. І., Скиба М.І., Трус І. М., Васильєв Г. С. Екстракція жмиху томату «зеленим» розчинником та оцінка антиоксидантних властивостей. *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2021. № 2. 59-65.
339. Wang Y., Mu X., Dong J., Umoh A. J., Ke W. An insight into atmospheric corrosion evolution of mild steel in a simulated coastal atmosphere. *Journal of Materials Science & Technology*. 2020. Vol. 76, no. 20. 2021. P. 41 – 50
340. Popova K. Prošek Tomáš. Corrosion Monitoring in Atmospheric Conditions: A Review. *Corrosion and Protection of Metallic Materials Metals* 2022. Vol. 12(2). P. 171.
341. Pei Z., Cheng X., Yang X., Li Q., Xia C.; Zhang D., Li X.. Understanding environmental impacts on initial atmospheric corrosion based on corrosion monitoring sensors. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 64. P.214 – 221
342. Chen Z; Cen H.; Wei L.; Cao Y., Guo X. Inhibitory action of garlic extract in the corrosion of copper under thin electrolyte layers. *Surface Review and Letters*. 2017. P. 1850128.
343. Ferreira K. C. R., Cordeiro R. F. B., Nunes J. C., Orofino H., Magalhães M., Torres A. G., D'Elia E. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Aqueous Brown Onion Peel Extract *Int. J. Electrochem. Sci*. 2016. Vol. 1. P. 406 – 418
344. Воробйова В.І., Чигиринець О.Е., Шакун А.С. Порівняльна характеристика компонентного складу ізопропанольного та водно-ізопропанольного екстрактів вичавків винограду сорту *Vitislabrusca* × *Vitisvinifera*. *Технічні науки та технології : науковий журнал / Черніг.*

- нац. технол. ун-т. – Чернігів : Чернігів. нац. технол. ун-т. 2017. № 1 (7). С. 187-189..
345. Vorobyova V., Chygyrynets' O., Skiba M., Trus I., Frolenkova S. A study pomaces of grapes extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. Vol. 12. №. 3. – С. 410–418.
346. Vorobyova V., Skiba M., Chygyrynets' O. A novel eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor of mild steel. *Pigment & Resin Technology*. 2018. Vol. 48 no. 2. P. 137-147.
347. Vorobyova V., Skiba M. Potential of Tomato Pomace Extract as a Multifunction Inhibitor Corrosion of Mild Steel. *Waste and Biomass Valorization*. 2022.
348. Vorobyova V., Skiba M. Apricot cake extract as corrosion inhibitor of steel: chemical composition and anti-corrosion properties V. Vorobyova, *Chemistry journal of Moldova*. 2019. Vol. 14 (1) P. 77-87.
349. Vorobyova V. I., Skiba M. I., Surface modification of the mild steel by multifunctional self-assembling nanolayers from the natural organic compounds of apricot pomace extract. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2020. Vol.700, no. 1. P. 63-76.
350. Bertuola M., Fagali N., Fernandez Lorenzo de Mele, M. Detection of carvacrol in essential oils by electrochemical polymerization. *Heliyon*. 2020 6(4), e03714.
351. Vorobyova V., Chygyrynets O., Skiba M. 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde as a volatile inhibitor on the atmospheric corrosion of carbon steel. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. Vol. 53. 2. P. 336-345.
352. Воробйова В.І., Чигиринець О.Е., Скиба М.І. Теоретичні дослідження адсорбційної здатності органічних сполук екстракту відходів переробки винограду. *Технічні науки. Праці Чернігівського Державного Технологічного Університету*. 2015. №.2(25). С. 215-222.
353. Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Скиба М.И., Пилипенко Т.Н., Трус И.Н. Противокоррозионная эффективность терпеновых соединений. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2016. №5. С. 75-80.
354. Чигиринець О.Е., Воробйова В.І., Скиба М.І. Формування протикорозійного покриття на поверхні сталі із парової фази силоксанів. *Міжвузівський збірник. “НАУКОВІ НОТАТКИ”*. Луцьк. 2017. № 59. С. 322-325

355. Quraishi M. A., Ansari K. R., Chauhan D. S., Umoren S. A., Mazumder M. A. J. Vanillin modified chitosan as a new bio-inspired corrosion inhibitor for carbon steel in oil-well acidizing relevant to petroleum industry. *Cellulose*. 2020. Vol. 27(11). P. 6425–6443.
356. Tolulope Loto., Roland; Akintoye Loto, Cleophas (2018). Synergistic Combination Effect of Green Organic Derivatives on the Corrosion Inhibition of Mild steel in Simulated Seawater. *Oriental Journal of Chemistry*, Vol. 34(4). P. 1802–1809.
357. Vorobyova V., Chygyrynets' O., Skiba M. Experimental and theoretical investigations of anti-corrosive properties of thymol. *Chemistry & chemical technology*. 2019. Vol. 13. no. 2. P. 261–268.
358. Khadom A. A., Kadhim M. M., Anaee R. A., Mahood H. B., Mahdi M. S., Salman A. W. Theoretical evaluation of Citrus Aurantium leaf extract as green inhibitor for chemical and biological corrosion of mild steel in acidic solution: Statistical, molecular dynamics, docking, and quantum mechanics study. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. P. 116978.
359. Abdel-Gabera A. M., Hijazia K.M., Ghassan O. Y., Bilal Nsoulic Comparative study of the inhibitive action between the bitter orange leaf extract and its chemical constituent linalool on the mild steel corrosion in HCl solution. *Quim. Nova*. 2017. Vol. 40. no. 4. P. 395-401.
360. Chang J., Wang Z., En-hou H., Xinlei L., Wang G., Yi Z., Li N. Corrosion resistance of tannic acid, d-limonene and nano-ZrO₂ modified epoxy coatings in acid corrosion environments. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 65. P.137-150.
361. 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.
362. Vorobyova V., Skiba M.. Apricot pomace extract as natural corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M NaCl solution: a combined experimental and theoretical approach. *Chemical Technology and Metallurgy*. 2020. Vol. 55. 1. P. 210-222.
363. Bondar, O., Vorobyova, V., Skiba, M., Demchenko, N. Chygyrynets, O. Food additives as factor of corrosion of mild steel in neutral solution. *Chemistry and Chemical Technology*, 2019, 13(2), pp. 254–260.
364. 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; ISBN13 9781138046658. 2020. P. 216 pages.
365. Palanisamy S.P., Maheswarana G., Geetha A., Selvarani C., Kamala V. G. Ricinus communis – A green extract for the improvement of anti-corrosion and mechanical properties of reinforcing steel in concrete in chloride media. *Journal of Building Engineering*. 2018. Vol. 19. P. 376-383
366. Heakala F.El-Taib, Deyabb M.A., Osman M.M., Elkholy A.E. Performance of Centaurea cyanus aqueous extract towards corrosion mitigation of carbon steel in saline formation water. *Desalination*. 2018. Vol. 425. P. 111-122.
367. Abrishamia S., Naderia R., Ramezanzadeh B. Fabrication and characterization of zinc acetylacetonate/Urtica Dioica leaves extract complex as an effective organic/inorganic hybrid corrosion inhibitive pigment for mild steel protection in chloride solution. *Applied Surface Science*. 2018. Vol.45. P. 487-496.
368. Tanaka T., Matsuo Y., Yamada Y., Kouno I. Structure of Polymeric Polyphenols of Cinnamon Bark Deduced from Condensation Products of Cinnamaldehyde with Catechin and Procyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008. Vol. 56 (14). P. 5864–5870
369. Tiziana D., Pasquale C., Sandra P., Maria L. C., Aldo D. L. Studying the evolution of anthocyanin-derived pigments in a typical red wine of Southern Italy to assess its resistance to aging. *LWT - Food Science and Technology*. 2016. Vol. 71. P. 1-9.
370. Hélène Fulcranda T., Nour-Eddine D., Es-Safib V. C., Moutounet M.. Study of the acetaldehyde induced polymerisation of flavan-3-ols by liquid chromatography-ion spray mass spectrometry *Journal of Chromatography A*. 1996. Vol. 752. P. 85-91
371. Remy-Tanneau S., Le Guernevé C., Emmanuelle M., Veronique Cheynier. Characterization of a Colorless Anthocyanin–Flavan-3-ol Dimer Containing Both Carbon–Carbon and Ether Interflavanoid Linkages by NMR and Mass Spectrometry *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003. Vol. 51 (12). P. 3592-3597.
372. Nonier B. M.F., Vivasa N., Absalon C., Vitry C. E. Fouquetb Vivas N. de Gaulejaca. Structural diversity of nucleophilic adducts from flavanols and oak wood aldehydes. *Food Chemistry* .2008. Vol. 107. no 4. (15). P. 1494-1505.
373. Singh S.K., Kumar A., Ji G. Electrochemical and Computational Examination of Camellia Sinensis Assamica Biomolecules Ability to Retard

- Mild Steel Corrosion in Sodium Chloride Solutions. *J Bio Tribo Corros* 2022. Vol. 8:10.
374. Kayesh M. Ashraf, Kallol Roy, Daniel A. Higgins, Maryanne M. Collinson. On the Importance of Silane Infusion Order on the Microscopic and Macroscopic Properties of Multifunctional Charge Gradients. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5 (34). P. 21897-21905.
375. Majoul N., Aouida S., Bessaïs B. Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 331. 388 – 391.
376. Saddick D., Zijian S., Linhua J., Honqiang C. An overview of computational and theoretical studies on analyzing adsorption performance of phytochemicals as metal corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. 119260.
377. Vorobyova V.I., Skiba M.I., Kushko A.O. 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. *Journal of Molecular Structure*. 2022. P. 133155
378. Vorobyova, V., Skiba, M., Zaporozhets, J. et al. Corrosion Protective Performance of "Green" Organic Compounds and Organosilane Films on Steel. *Silicon* 14, 12733–12752 (2022).
379. 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.
380. Vorobyova V.I., Chygyrynets O. E., F. Fateev Yu., 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 наук.-практ. Кон., Київ, 11 квітня 2017 р./[редкол.: К. В. Михаленков (відпов. ред.) та ін.]. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. 280 с.
381. Воробйова В.І., Чигиринець О. Е., Котляренко А. О Синергетичний вплив силанів на протикорозійні властивості рослинного екстракту // Другий том збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпро. 2017. Т. II. – С. 85.
382. 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 (Eds.). – Lviv, 2022. – P. 81.
383. Патен України на корисну модель. Спосіб отримання інгібіторів корозії сталі для корозійно-агресивних повітряних та водних середовищ. МПК (2023.01). С23F 11/00. Заявл. u202201939.
384. Погребова І. С. Інгібітори корозії металів: Навчальний посібник. — К.: «Хай Тек Прес», 2012. — 296 с.
385. Погребова И. С. Эффекты внутримолекулярного синергизма при ингибировании коррозии бифункциональными соединениями / И. С. Погребова // Украинский химический журнал. — 1982. — Т. 2, № 11. — С. 1198–1203.
386. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Нечаев Е. А. — Х.: Высшая школа; Изд-во при Харм ун-те, 1989. — 144 с
387. Куприн В. П. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности / В. П. Куприн, А. Б. Щербаков. — К.: Наукова думка, 1996. — 161 с

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

- 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; ISBN13 9781138046658. – 2020. (індексується базою даних Scopus). *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.*

Статті у наукових фахових виданнях:

- 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, написанні 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 i 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 i 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 i 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 i 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 i 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 // Metallurgическая 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.*

Патенти:

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 КПП ім. Ігоря Сікорського. – u202201939; заявл. 08.06.2022. опубл. 26.04.2023.

Навчально-наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

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., Chyhyrynets’ 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’а, 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 monoterpenoid phenol model molecules: corrosion inhibition mechanism by thymol and carvacrol. Майбутній

науковець – 2018 : матеріали всеукр. наук.-практ. конф. 14 груд. 2018 р., м. Сєвєродонецьк. Ч. I / укладач В. Ю. Тарасов – Сєвєродонецьк : 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.

Додаток Б

Квантово-хімічні розрахунки

Таблиця 1 - Квантово – хімічно розраховані характеристик молекул (Енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі ($E_{ВЗМО}$) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі ($E_{НВМО}$), енергетичний зазор $\Delta E = E_{ВЗМО} - E_{НВМО}$, (eВ)

Сполука	$E_{ВЗМО}$, (eВ)	$E_{НВМО}$, (eВ)	$\Delta E_{ВЗМО-НВМО}$, (eВ)
Йонон	-9,9378	-0,2598	9,6780
4-терпеніол	-9,8119	-0,6856	9,1263
Гераніол	-9,6969	0,7110	10,4079
Лімонен	-9,672	0,8478	10,5197
Ментол	-9,44	2,79	12,2300
Карвакрол	-9,2695	-0,2353	9,0342
Фарнезол	-9,2485	0,8328	10,0813
Тимол	-8,8353	0,0601	8,8954
Нейрол	-8,778	0,0423	8,8203
Хлорогенова кислота	-9,0672	-0,9767	8,0905
Кавова кислота	-8,8099	-0,8397	7,9702
Галова кислота	-9,6115	-0,7838	8,8277
Ферулова кислота	-9,1099	-1,0658	8,0441
<i>n</i> -Кумарова кислота	-9,2049	-1,0194	8,1855
Кверцетин	-8,5819	-0,0053	8,5766
Катехін	-9,1295	0,1591	9,2885
2-фенілацетальдегід	-9,9080	-0,1230	9,7850
Гексаналь	-10,7710	0,8640	11,6350
Гептаналь	-5,3480	-0,6185	4,7295
Бензальдегід	-10,2236	-0,5567	9,6669
Ванілін	-9,3900	-0,6500	8,7400
Дельфенідін	-8,3947	-0,2614	8,1333
Мальвідин 3-О-глюкозид	-8,4300	-0,2956	8,1344
Ціанідин 3-О-глюкозид	-8,1777	-1,7484	6,4293
Проціанідин В1	-9,0430	0,0772	9,1202
Нарінгенін	-9,3742	-0,5903	8,7839
кемпферол	-8,8723	-1,2078	7,6645
Фенілізоціанат	-9,6145	-0,6449	8,9696
Індол-3-карбініол	-8,8576	-0,5689	8,2887
Іберін	-8,6478	0,1245	8,7723

Таблиця 2 – Квантово-хімічно розраховані характеристики молекули

Сполуки	Потенціал іонізації	Ядерної подібності до електронів	Електронегативність χ	Жорсткість η	М'якість σ	Індекс електрофільності ω	ΔN
Йонон	9,9378	0,2598	5,0988	4,8390	0,2067	1,2747	0,1945
4-терпеніол	9,8119	0,6856	5,2488	4,5632	0,2191	1,3122	0,1919
Гераніол	9,6969	-0,7110	4,4930	5,2040	0,1922	1,1232	0,2409
Лімонен	9,6720	-0,8478	4,4121	5,2599	0,1901	1,1030	0,2460
Ментол	9,4400	-2,9700	3,2350	6,2050	0,1612	0,8088	0,3034
Карвакрол	9,2695	0,2353	4,7524	4,5171	0,2214	1,1881	0,2488
Фарнезол	9,2485	-0,8328	4,2079	5,0407	0,1984	1,0520	0,2770
Тимол	8,8353	-0,0601	4,3876	4,4477	0,2248	1,0969	0,2937
Нейрол	8,7780	0,0423	4,4102	4,3679	0,2289	1,1025	
Хлорогенова кислота	9,0672	0,9767	5,0220	4,0453	0,2472	1,2555	0,2445
Кавова кислота	8,8099	0,8397	4,8248	3,9851	0,2509	1,2062	0,2729
Галова кислота	9,6115	0,7838	5,1977	4,4139	0,2266	1,2994	0,2042
Ферулова кислота	9,1099	1,0658	5,0879	4,0221	0,2486	1,2720	0,2377
p-Кумарова кислота	9,2049	1,0194	5,1121	4,0928	0,2443	1,2780	0,2306
Кверцетин	8,5819	0,0053	4,2936	4,2883	0,2332	1,0734	0,3056
Катехін	9,1295	-0,1591	4,4852	4,6443	0,2153	1,1213	0,2707
2-фенілацетальдегід	9,9080	0,1230	5,0155	4,8925	0,2044	1,2539	0,2028
Гексаналь	10,7710	-0,8640	4,9535	5,8175	0,1719	1,2384	0,1759
Гептаналь	5,3480	0,6185	2,9833	2,3647	0,4229	0,7458	0,1195
Бензальдегід	10,2236	0,5567	5,3901	4,8335	0,2069	1,3475	0,1665
Ванілін	9,3900	0,6500	5,0200	4,3700	0,2288	1,2550	0,2265
Дельфенідін	8,3947	0,2614	4,3281	4,0667	0,2459	1,0820	0,0149
Мальвідін 3-О-глюкозид	8,4300	0,2956	4,3628	4,0672	0,2459	1,0907	0,0128
Ціанідін 3-О-глюкозид	8,1777	1,7484	4,9631	3,2147	0,3111	1,2408	0,0016
Проціанідін В1	9,0430	-0,0772	4,4829	4,5601	0,2193	1,1207	0,0062
Нарінгенін	9,3742	2,1522	5,7632	3,6110	0,2769	1,4408	0,0616
кемпферол	8,8723	3,1522	6,0123	2,8601	0,3496	1,5031	0,1243
Фенілізоціанат	9,6145	4,1522	6,8834	2,7312	0,3661	1,7208	0,3897
Індол-3-карбініол	8,8576	4,1522	6,5049	2,3527	0,4250	1,6262	0,3017
Іберін	8,6478	4,1522	6,4000	2,2478	0,4449	1,6000	0,2776

Таблиця 3 – Квантово-хімічно розраховані характеристики молекул

Сполуки	Відносна різниця (%) між III молекул і «резонансним» III заліза та оксиду заліза	
	Залізо	Оксид заліза
Хлорогенова кислота	14,77	4,55
Кавова кислота	11,51	7,26
Галова кислота	21,66	1,17
Ферулова кислота	15,31	4,10
<i>n</i> -Кумарова кислота	16,51	3,10
Кверцетин	8,63	9,66
Катехін	15,56	3,90
2-фенілацетальдегід	25,41	4,29
Гексаналь	36,34	13,37
Гептаналь	36,32	13,36
Бензальдегід	29,41	7,61
1-гексанол	27,08	5,68
Циклоцитраль	28,78	7,09
4-терпенол	24,20	3,28
Ліналоол	21,44	0,98
Ванілін	18,86	1,15
Гексилцетат	44,46	20,13
Пальмітинова кислота	25,36	4,24
Лінолева кислота	25,79	4,60
Йонон	23,47	2,67
6-метил-5-гептен-2-он	6,262	11,63
Дельфенідін	6,70	11,26
Мальвідин 3-О-глюкозид	3,51	13,91
Ціанідин 3-О-глюкозид	14,46	4,81
Проціанідин В1	22,43	1,81
Йонон	25,794	4,60
4-терпенол	24,201	3,28
Гераніол	22,74	2,07
Лімонен	22,430	1,81
Ментол	19,49	0,63
Карвакрол	17,33	2,42
Фарнезол	19,49	0,63
Тимол	16,83	2,99
Нейрол	11,113	7,6
Фенілізоціанат	21,702	1,20
Індол-3-карбініол	12,121	6,76
Іберін	9,4658	8,97

Додаток В

Додаткові результати фізико-хімічних методів аналіз

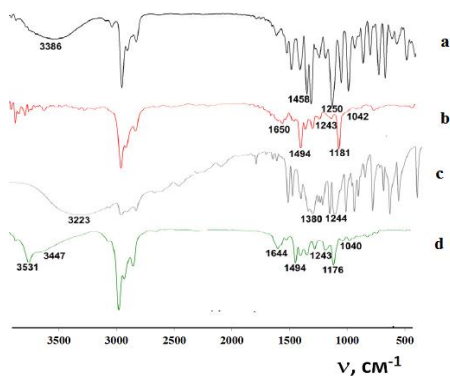


Рисунок 1 – ІЧ-спектри поглинання карвакролу (а) та тимолу (б) та ІЧ-спектри відзеркалення на поверхні сталі 3, обробленої протягом 48 годин тимолом та карвакролом (с) та (д).

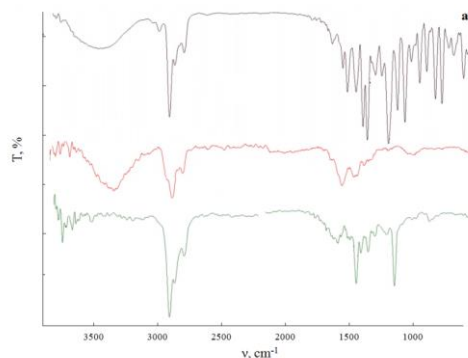
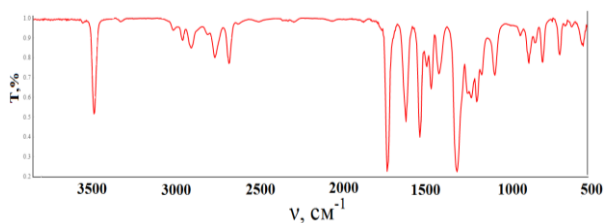
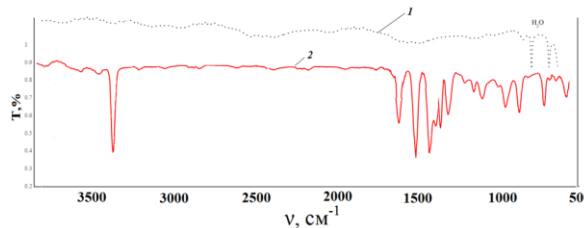


Рисунок 2 – ІЧ-спектри поглинання ізопропанольного розчину карвакролу (а) та ІЧ спектри відображення на поверхні сталі 3, обробленої протягом 24 (б) та 48 (с) годин в атмосфері інгібітору.

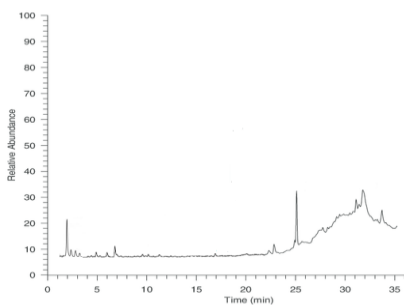


а

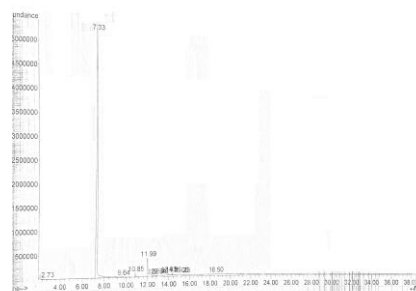


б

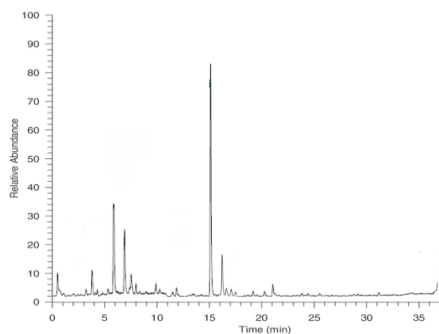
Рисунок 3 – ІЧ-спектри ваніліну (а) та поверхні сталі після механічної підготовки (1) та обробленої протягом 72 годин (2) (б)



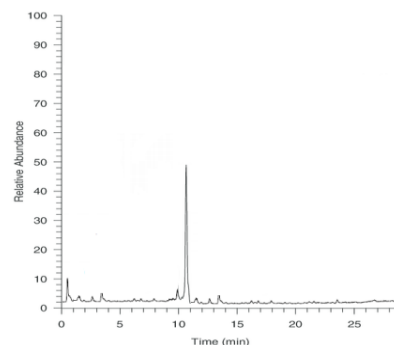
тимол/карвакрол



ліналоол



лімонен



ванілін

Рисунок 4 – ГХ-МС змивів із поверхні сталі 3 після формування плівки протягом 96–120 годин

Таблиця 1– Класифікації розчинників *Burdick & Jackson*

Розчинник	Polarity Index (P')
Pentane	0.0
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	0.0
Cyclopentane	0.1
Heptane	0.1
Hexane	0.1
Iso-Octane	0.1
Petroleum Ether	0.1
Cyclohexane	0.2
n-Butyl Chloride	1.0
Toluene	2.4
Methyl t-Butyl Ether	2.5
o-Xylene	2.5
Chlorobenzene	2.7
o-Dichlorobenzene	2.7
Ethyl Ether	2.8
Dichloromethane	3.1
Ethylene Dichloride	3.5
n-Butyl Alcohol	3.9
Isopropyl Alcohol	3.9
n-Butyl Acetate	4.0
Isobutyl Alcohol	4.0
Methyl Isoamyl Ketone	4.0
n-Propyl Alcohol	4.0
Tetrahydrofuran	4.0
Chloroform	4.1
Methyl Isobutyl Ketone	4.2
Ethyl Acetate	4.4
Methyl n-Propyl Ketone	4.5
Methyl Ethyl Ketone	4.7
1,4-Dioxane	4.8
Acetone	5.1
Methanol	5.1
Pyridine	5.3
2-Methoxyethanol	5.5
Acetonitrile	5.8
Propylene Carbonate	6.1
N,N-Dimethylformamide	6.4
Dimethyl Acetamide	6.5
N-Methylpyrrolidone	6.7
Dimethyl Sulfoxide	7.2
Water	10.2

Додаток Г

Акти дослідно-промислових випробувань та апробації досліджень



АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
ДНІПРОВАЗМШ

вул. Сухий Острів, 3, м. Дніпро, Україна, 49000, телефон: +38 (056) 713 21 37,
факс: +38 (056) 713 28 29, e-mail: main@dtm.dp.ua, www.dts.dp.ua, код ЄДРПОУ 00168076



Акт

Про практичне використання наукових розробок

*дисертаційної роботи доцента кафедри фізичної хімії, хіміко-технологічного факультету,
КПІ ім. Ігоря Сікорського*

На АТ "Дніпроважмаш", що є виробником засобів механізації та автоматизації для підприємств чорної та кольорової металургії, енергетики, гірничо-збагачувальної та вугільної промисловості, метробудування, нафтогазового виробництва, виробництва прокатного, дробильного, доменного та сталеплавильного обладнання, а також тюбінгів проведено опробацію наукових розробок дисертаційної роботи доцента кафедри фізичної хімії, хіміко-технологічного факультету, КПІ ім. Ігоря Сікорського для захисту виробів від корозії, а саме (інгібіторів корозії та пакувальних матеріалів на їх основі) з метою тимчасового протикорозійного захисту (консервації обладнання).

Проведено консервування тюбінгів із використанням інгібіторів корозії та носіїв на їх основі. Інгібітор, що використовується для просочення силікагелю, є рідиною світло - коричневого кольору із запахом ізопропілового спирту, тиск насиченої пари інгібіторів при $T = 25^{\circ}\text{C}$ становить близько 8,87 – 10,47 Па, за ступенем впливу на організм відносяться до речовин 4-го класу небезпеки. Варіант тимчасового протикорозійного захисту виробів до постачання споживачеві, що відносяться до категорії – ВЗ -13, ВЗ -14, ВЗ -15 із різним ступенем підготовки поверхні відповідно до ISO 12944-4, включає в себе використання інгібітованого силікагелю та бар'єрного матеріалу (поліетилену). Ефективність інгібіторної дії оцінювалась після расконсервації (10 місяців). Умови зберігання та умови транспортування щодо впливу кліматичних факторів - за ISO 11844-1, ISO 11844-2 та ISO 11844-3 (ГОСТ 15150). Переконсервацію виробів не заплановано, але необхідно проводити у разі

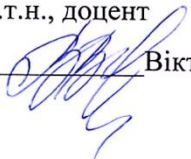
виявлення дефектів тимчасового протикорозійного захисту при контрольних оглядах у процесі зберігання або після закінчення термінів захисту, за винятком випадків, коли переконсервація не допускається.

Результати оцінки стану виробів після расконсервації вказують на відсутність корозійних уражень (Додаток 1).

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського, Від АТ «Дніпроважмаш»,
м. Київ, Україна

Доцент кафедри фізичної хімії,
хіміко-технологічного факультету,

к.т.н., доцент


Вікторія ВОРОБІЙОВА

м. Дніпро, Україна

Директор з постачання


Олександр ПЕРЕТЯТЬКО





АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
ДНІПРОВАЗЖМАШ

вул. Сухий Острів, 3, м. Дніпро, Україна, 49000, телефон: +38 (056) 713 21 37,
факс: +38 (056) 713 28 29, e-mail: main@dtm.dp.ua, www.dts.dp.ua, код ЄДРПОУ 00168076



Додаток 1 до акту випробувань

Оцінка застосування тимчасового протикорозійного захисту металовиробів

- **Мета** Консервування тюбінгів та прокатного обладнання (Ролики транспортних рольгангів) із використанням протикорозійних матеріалів із врахуванням у ціну збуту для замовника вартості заходів протикорозійного захисту за згодою сторін.
- **Методи** Захист виробів на етапі зберігання перед транспортуванням за фактом придбання обладнання із використання інгібіторів корозії. Вироби, законсервовані інгібіторами, бути витримані 3 доби у приміщенні за умов, що виключають конденсацію вологи.
- **Матеріал** силікагель із вмістом інгібітору корозії. При застосуванні інгібіторів на носіях відстань від носія інгібітору до поверхні, складала не більше 10 см. Об'ємна щільність інгібіторів залежно від площі поверхні, що захищається, і складала від 10 до 150 г/м³ обсягу упаковки та встановлено в НТД на конкретні вироби або групу виробів.

Результати:

Вироби	Тип пакування	Кількість силікагелю , г/м ³	Оцінка зовнішнього стану виробу
Зразок без консервування	-		Ознаки корозійного ураження
Ролики транспортних рольгангів 10 шт. (окреме консервування)	ВЗ-14	10	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.1		15	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.2		20	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.3		25	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.4		30	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.5		35	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.6		40	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.7		45	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.8		50	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.9		60	Без корозійних уражень
Ролики транспортних рольгангів 1.10		70	Без корозійних уражень
Тюбінг 1 шт.			150 та додаткове пакування



Приватне Акціонерне Товариство «ДГМ ГРУП»
 вул. Князя Володимира Великого 5 | Дніпро | 49000 | Україна
 Тел./факс: +38 (0562) 36 - 11 - 76, +38 (0562) 38 - 69 - 63
 Ел. пошта: info@dhmgroup.com
 Веб-сайт: www.dhmgroup.com

АКТ про консервацію обладнання/металевих напівфабрикатів

Акт складено представниками Приватного Акціонерного Товариства "ДГМ ГРУП" (м. Дніпро) і Національним технічним університетом України «Київський політехнічний університет України імені Ігоря Сікорського» (м. Київ) в тому, що було апробовано наукові розробки дисертаційної роботи В.І. Воробйової (інгібітор корозії) з метою тимчасового протикорозійного захисту, саме консервації обладнання.

Консервацію обладнання/металевих напівфабрикатів (далі виробів) проводили для меж операційного захисту для запобігання корозії металу внутрішніх та/або зовнішніх поверхонь на період транспортування та зберігання терміном більше 3-5 місяців. Відповідно до рекомендацій щодо вибору носія інгібітору, з урахуванням конструкційних особливостей виробів (конфігурації, габаритів), зручності застосування використано протикорозійний матеріал на основі силікагелю, що просочений інгібітором корозії (BS 1133:1991 (TR 9)). Тимчасовий протикорозійний захист із застосуванням інгібітованого силікагелю проведено для виробів (дрібносерійне обладнання для доменного виробництва, а саме гідроциліндр пересування дивись Додаток 1), що відносяться до групи I-1, I-2, I-3, IV-2, IV-4 відповідно до ISO 12944:2018, з метою повного протикорозійного захисту від атмосферної корозії при транспортуванні та зберіганні за категоріями кліматичних умов (Додаток 1 (Таблиця 1)). Інгібітор, що використовується для просочення силікагелю, є рідиною світло - коричневого кольору із запахом ізопропілового спирту, тиск насиченої пари інгібіторів при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ становить близько 5,87 – 6,47 Па, за ступенем впливу на організм відносяться до речовин 4-го класу небезпеки. Вироби для консервації із застосуванням силікагелю, витримано 72 годин до терміну запланованого транспортування/зберігання в приміщенні в умовах, що виключають конденсацію вологи. Варіант тимчасового протикорозійного захисту виробів, що відносяться до категорії – ВЗ - 13, ВЗ -14, ВЗ -15 із різним ступенем підготовки поверхні відповідно до ISO 12944-4, включає в себе використання інгібітованого силікагелю та бар'єрного матеріалу (поліетилену). Переконсервація виробів не запланована. Ефективність інгібіторної дії оцінювалась після расконсервації гідроциліндра пересування (5 місяців). Результати оцінки стану виробів після расконсервації вказують на відсутність корозійних уражень.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського
 Доцент кафедри фізичної хімії,
 хіміко-технологічного факультету,
 к.т.н., доцент

Вікторія ВОРОБІВА

Від Приватного Акціонерного Товариства
 "ДГМ ГРУП"
 Заступник генерального директора

Полішкевич Д.В.



Приватне Акціонерне Товариство «ДГМ ГРУП»
 вул. Князя Володимира Великого 5 | Дніпро | 49000 | Україна
 Тел./факс: +38 (0562) 36 - 11 - 76, +38 (0562) 38 - 69 - 63
 Эл. пошта: info@dhmgroup.com
 Веб-сайт: www.dhmgroup.com

Акт впровадження операції тимчасового протикорозійного захисту/консервації обладнання/металевих напівфабрикатів

Акт складено представниками Приватного Акціонерного Товариства "ДГМ ГРУП" (м. Дніпро) заступником генерального директора Полішкевичем Д.В. і доцентом кафедри фізичної хімії, Національного технічного університету України «Київський політехнічний університет України імені Ігоря Сікорського» (м. Київ) Воробійовою В.І. в тому, що на ПАТ "ДГМ ГРУП" попередньо апробовано (Акти про консервацію обладнання за 2021 р.) та тимчасово терміном з 01.01.2022 р по 01.06.2022 впроваджено технологію протикорозійного захисту/консервації обладнання/металевих напівфабрикатів на етапі міжетапного збору/монтажу обладнання, очікування продажу та відправки до споживача. Для операції тимчасового протикорозійного захисту використано засоби протикорозійного захисту, що вироблено компанією ООО «KRON» (м. Дніпро). Склад комісії: заступник генерального директора ПАТ "ДГМ ГРУП" Полішкевич Д.В., головний інженер проектування деталей Жильцов А.І.

ПАТ "ДГМ ГРУП" в період 2021 р. виконано консервацію виробів на період зберігання та транспортування до споживача (система лізингу за вимогою сторони замовника, вартість операції тимчасового протикорозійного захисту/консервації обладнання/металевих напівфабрикатів за рахунок за замовника) механізм пресування, гідроциліндри повороту ГЧ, гідроциліндри повороту СБ, Гідроциліндр пресування) до Молдови та Кіпру (Solway Investment Group Limited).

ПАТ "ДГМ ГРУП" в період 2022 р. впровадження операції тимчасового протикорозійного захисту консервацію обладнання/металевих напівфабрикатів (далі виробів). Для межопераційного захисту для запобігання корозії металу внутрішніх та/або зовнішніх поверхонь на період зберігання терміном не більше 1-4 місяців. Тимчасовий протикорозійний захист із застосуванням інгібітованого силікагелю та бар'єрного матеріалу проведено для виробів, що відносяться до групи I-1, I-2, I-3, IV-2, IV-4 відповідно до ISO 12944:2018, з метою повного протикорозійного захисту від атмосферної корозії при зберіганні за категоріями кліматичних умов – складського приміщення/заводу із можливою конденсацією вологи.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського
 Доцент кафедри фізичної хімії,
 хіміко-технологічного факультету,
 к.т.н., доцент

Вікторія ВОРОБІЙОВА

Від Приватного Акціонерного Товариства
 "ДГМ ГРУП"
 Заступник генерального директора

Полішкевич Д.В.





49052 Україна, г. Дніпропетровськ, ул. Курчатова, д. 10 оф. 30 /
р/с 26008050229762 в ПАО КБ «Приватбанк» г. Дніпропетровськ
МФО 305299, ЄГРПОУ 38598444, Свидетельство № 200117094,
ИНН 385984404650 т/ф (056) 375-38-77 (78),
e-mail: stankogidroservis@mail.ua , <http://stankogidroservis.com>

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
Хіміко-технологічний факультет
03056, м. Київ, пр. Перемоги 37, корп. 4
Завідувачу кафедри фізичної хімії,
д.т.н., проф. Чигиринець О.Е.

АКТ

дослідно-промислових випробувань протикорозійної ефективності
летких інгібіторів атмосферної корозії чорних та кольорових металів

Акт складений представниками ТОВ «ПКФ «Станкогидросервис» (м. Дніпропетровськ) і Національного технічного університету України «КПІ» (м. Київ) в тому, що в грудні – вересні 2015 року були проведені випробування по визначенню рівня протикорозійних властивостей летких інгібіторів атмосферної корозії чорних та кольорових металів, розроблених на кафедрі фізичної хімії Національного технічного університету України «КПІ».

Розроблені леткі інгібітори корозії використовували у вигляді інгібітованого паперу, який отримували просочуванням крафт - паперу та сумісно з пористим носієм (силікагель). Оцінку протикорозійної ефективності проводили у відповідності з вимогами ДСТУ (9.041-74) із врахуванням умов зберігання і методу консервації (ДСТУ 9.014). Досліджували протикорозійну ефективність при різних методах консервації (вид упаковки). Оцінку протикорозійної ефективності проводили за зовнішнім станом поверхні металовиробів.

Натурні корозійні дослідження проведені протягом 2 місяців в умовах вільної атмосфери м. Дніпропетровськ. Результати випробувань показали, що досліджувані інгібітори забезпечують протикорозійний захист



49022 Україна, г. Дніпропетровськ, ул. Курчатова, д. 10 оф. 307
 р/с 26008050229762 в ПАО КБ «Приватбанк» г. Дніпропетровськ
 МФО 305299, ЄГРПОУ 38598444, Свидетельство № 200117094,
 ИНН 385984404650 т/ф (056) 375-38-77 (78),
 e-mail: stankogidroservis@mail.ua, <http://stankogidroservis.com>

металопродукції, виготовленої із сталі марки Ст3 та кольорових сплавів на основі міді при їх упаковці в інгібітований папір на основі розчинів інгібіторів. Поверхня металу залишалася практично без ознак корозії тривалий час під час збереження в умовах атмосфери. Ступінь ураження поверхні після закінчення зазначеного терміну досліджень становила не більше 1 %. Зразки, що не були упаковані (контрольний зразок), за два місяці повністю прокородували.

Проведені дослідження свідчать про доцільність та перспективність використання легких інгібіторів корозії для захисту від атмосферної корозії металовиробів з чорних та кольорових металів під час їх зберігання та транспортування. На основі отриманих даних відпрацьовано технологічні рекомендації щодо застосування розробленого інгібітованого паперу та матеріалів, що містять інгібітор (додаються у додатку).

Встановлена, перспективність використання розробленого інгібітору як присадки (2%) у складі змащувально-охолоджувальних рідин, що забезпечує ефект захисної післядії.

Від Національного технічного
 університету України «КПІ»:
 зав. кафедри фізичної хімії,
 д.т.н., проф.


 О.Е. Чигиринець

к.т.н., ас. кафедри фізичної хімії
 В.І. Воробйова

Директор ТОВ «ПКФ «Станкогідросервіс»

Від ТОВ «ПКФ

«Станкогідросервіс»

Головний технолог


 М.О. Рибін


 В.В. Філоненко



ЄДРПОУ 43240396
 ІПН 432403904643, МФО 305299
 Р/р UA603052990000026004050021403
 АТ КБ «Приват Банк»
 49000 Україна, м.Дніпро, вул.Квітки-Основ'яненка, буд.5
 Тел.: +380986664566, Ел.пошта: office_kroh@ukr.net



АКТ
Дослідно-промислових випробувань та практичного впровадження
наукових розробок дисертаційної роботи
Воробйової Вікторії Іванівни (2022 р.)

Компанією «KROH» з метою забезпечення надійного функціонування обладнання виробничого процесу, модернізації лінійки виробів готової продукції компанії із підвищеними протикорозійними властивостями: проведено дослідно-промислові випробування та здійснено пробне практичне впровадження багатофункціонального інгібітору корозії сталі. Комбінаційний інгібітор, що використано є результатом наукових розробок дисертаційної роботи доцента кафедри фізичної хімії, хіміко-технологічного факультету, КПП ім. Ігоря Сікорського Воробйової Вікторії Іванівни. Ми, що нижче підписалися, доцент кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», к.т.н., Воробйова В.І. та виконуючий обов'язки директора ТОВ «KROH» Полига Д.О., склали цей акт в тому, багатофункціональний інгібітор корозії сталі апробовано/використано як універсальний інгібітор корозії в різних умовах протікання корозії: у технологічних операціях із корозійно-агресивним водним та повітряним середовищем. Інгібітор корозії сталі використано з метою забезпечення надійного функціонування обладнання, що експлуатуються у водних розчинах із різною мінералізацією, а також для підвищення протикорозійної дії готової продукції компанії:

- інгібітор 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);
- інгібіторна присадка до мастильно-охолоджуючих рідин (МОР) (Акт проведення випробувань з оцінки ефективності дії водорозчинного МОР/ЗОР (напівсинтетичного/або синтетичного) із вмістом інгібіторної присадки, 2021 р.)
- інгібіторна присадка до лакофарбових виробів.

Висновок: результати дослідного зразка інгібітору продемонстрували ефективність протикорозійної дії для короткострокового захисту замкнутих об'ємів та внутрішніх порожнин обладнання та як добавка до миючих засобів внутрішніх порожнин обладнання. Дослідний зразок - партія МОР (150 л) із вмістом інгібітору, підвищує їх протикорозійні властивості на 5-15%, не погіршуючи фізико-хімічні та технологічні параметри та може бути рекомендовано до розширеного впровадження у виробництво.

Від КПП ім. Ігоря Сікорського
 Доцент кафедри фізичної хімії,
 хіміко-технологічного факультету,
 к.т.н., доцент

Вікторія ВОРОБЙОВА

Від ТОВ "KROH "



Полига Д.О.



ЄДРПОУ 43240396
 ІПН 432403904643, МФО 305299
 Р/р UA60305299000026004050021403
 АТ КБ «Приват Банк»
 49000 Україна, м.Дніпро, вул.Квітки-Основ'яненка, буд.5
 Тел.: +380986664566, Ел.пошта: office_kroh@ukr.net



**Акт проведення випробувань
 з оцінки ефективності дії водорозчинного МОР/ЗОР (напівсинтетичного/або
 синтетичного) із вмістом інгібіторної присадки**

- **Мета** Оцінка ефективності дії водорозчинного МОР/ЗОР (напівсинтетичного/та синтетичного) із вмістом інгібіторної присадки.
- **Методи** Встановлені відповідно до ASTM D4627-12(2017) *Standard Test Method for Iron Chip Corrosion for Water-Miscible Metalworking Fluids*/ДСТУ/ ГОСТ 6243-75.
 - зовнішній вигляд;
 - корозійна агресивність емульсії (приготовленої на дистильованій та жорсткій воді);
 - стабільність емульсії; рН емульсії, стабільність емульсолу за низьких температур; стабільність емульсолу при зберіганні; вплив жорсткої води на якість емульсолів.
- **Матеріал** МОР/ЗОР (напівсинтетичний/синтетичний) із вмістом інгібіторної присадки.

Параметр	Показник
<i>Зовнішній вигляд</i>	Прозоро-жовта рідини
<i>Густина</i>	1.02-1.03 кг/л
ASTM D-4627 (концентрація 1%)	Витримує
G31-72(2004)	Витримує



- **Результати**

Система	ASTM	Зразок 1/ 4 години		Зразок 2 4 години	Зразок 3 4 години
МОР/ЗОР (контроль)	D-4627	8/1		8/2	8/2
МОР/ЗОР із інгібітором		8/1		8/0	8/0
МОР/ЗОР (контроль)	G31-72(2004)	Fresh Water	(1.9%)	(1.7%)	(2.0%)
		Salt Water	(7%)	(7.5%)	(7.2%)
МОР/ЗОР із інгібітором		Fresh Water	(0.5%)	(0.5%)	(0.5%)
		Salt Water	(4.7%)	(5%)	(4.8%)

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського
Доцент кафедри фізичної хімії,
хіміко-технологічного факультету,
к.т.н., доцент

Вікторія ВОРОБИЙОВА

Від ТОВ "KRON "



Полига Д.О.



45000 Україна,
Волинська обл., м. Ковель,
вул. Ватутіна, 114
тел./факс. (03352) 60070
60117, 60048



«КОВЕЛЬМОЛОКО»

45000 Ukraine,
Kovel,
str. Vatutina, 114
tel./fax. (03352) 60070
60117, 60048

Відкрите акціонерне товариство

АКТ ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

інгібітору корозії для забезпечення ефективної та безперебійної роботи оборотних охолоджувальних систем обладнання

Ми, що нижче підписалися, старший викладач кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», к.т.н., Воробйова В.І. та Виконуючий обов'язки директора ВАТ «Ковельмолоко» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування інгібітору корозії КІ-ЕЖВ, для забезпечення ефективної та безперебійної роботи оборотної охолоджувальної системи обладнання відкритої системи охолодження сбіру молочної продукції ВАТ «Ковельмолоко» (2017 р).

Промислові випробування реагентної обробки води для оборотної охолоджувальної системи обладнання об'ємом 350 м³ з циркуляційним режимом роботи.

- **Характеристика системи.** Відкрита система охолодження сбіру молочної продукції, що містить пласкі охолоджувальні системи (типу водяне охолодження холодною водою/технічний водний розчин) відкритого типу, що містять оборотну охолоджувальну систему із теплообмінником, що знаходиться під поверхнею по якій відбувається збір продукції.

- **Концентрація інгібітору** 800 ppm.

- **Технологічна операція** - (до 90 днів) (21.06.2017 -1.08.2017).

Висновок: Застосування інгібітору дозволяє забезпечити протикорозійний захист оборотної охолоджувальної системи із теплообмінним обладнанням.

Старший викладач кафедри фізичної хімії
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

к.т.н. В.І. Воробйова

В.о. Генерального директора ВАТ «Ковельмолоко»

Д.Я. Башко



ДИРЕКТОР

ТОВ «ДНІПРООЛІЯ»

Забудський І.Ю.

Акт дослідно-промислових випробувань та оціки ефективності технології протикорозійного захисту

Об'єкт дослідно-промислових випробувань система оборотного водопостачання із теплообмінним обладнанням ТОВ «ДНІПРООЛІЯ», Україна.

В період з 20.10.2016 по 28.05.2017 року в систему охолодження ТОВ «ДНІПРООЛІЯ» для зниження швидкості корозійних процесів була впроваджена регулярна обробка підживлювальної води із інгібітором корозії.

Комісія у складі директор ТОВ «ДНІПРООЛІЯ» Забудський І.Ю., власника Євстаф'єва Руслана Юрійовича, головного інженера Салфетнікова М.І. склала цей акт, що засвідчує використання інгібіторів корозії на основі продуктів переробки рослинної сировини на ТОВ «ДНІПРООЛІЯ». Ефективність водно-хімічного режиму роботи оборотної системи охолодження визначалася як зниження швидкості корозійних процесів в межах встановлених норм (до 0,2 мм/рік). Промислові дослідження реагентної обробки води проведені у системі оборотного водопостачання із розходом води 210 м³/годину при замкненому режимі роботи.

Висновок.

Досліджуваний інгібітор при концентрації 500 мг/дм³ на обсяг підживлювальної води забезпечує необхідний рівень захисту конструкційних елементів системи оборотного водопостачання із системою теплообміну (кожухотрубним теплообмінником) від корозійних ушкоджень.

При використанні інгібітору корозії в оборотному водопостачанні заводу ТОВ «ДНІПРООЛІЯ» при відсутності накипоутворення швидкість корозії вуглецевої сталі зменшилась до 0,2 мм/рік.

Експлуатаційні витрати являють собою поточні річні витрати ТОВ «ДНІПРООЛІЯ», пов'язані з експлуатацією. В рамках даного розрахунку інтерес представляють наступні види витрат: - витрати на ремонт обладнання і труб; - витрати на споживану енергію (водні ресурси, електроенергія); - витрати на використання інгібітора. Витрати на поточний ремонт труб визначаються за часом служби труб за відсотком їх заміни. Під відсотком заміни труб розуміють максимальну кількість труб, які будуть відремонтовані. Між терміном служби труб і відсотком заміни існує наступна залежність:

$$\psi_{\text{труб}} = \frac{1}{t_{\text{труб}}}$$

де, $t_{\text{труб}}$ – термін служби труб, рік.

Термін служби труб (середній) визначимо за такою формулою:

$$t_{\text{труб}} = \frac{h_{\text{труб}} \cdot \sigma}{v_{\text{кор}}^{\text{cp}}} = \frac{4 \cdot 0,95}{0,667} = 7,45 \text{ років}$$

де, $h_{\text{труб}}$ - товщина стінок труб, мм;

σ – коефіцієнт нерівномірності швидкості корозії;

$v_{\text{кор}}$ – середня швидкість корозії, мм/рік.

Порівняння отриманих результатів терміну служби труб збігається зі статистичними даними експлуатації на об'єкті дослідження – 6 років.

Коефіцієнт нерівномірності швидкості корозії визначали як:

$$\sigma = \frac{v_{\text{кор}}^{\text{мак}}}{v_{\text{кор}}^{\text{cp}}}$$

Витрати на поточний ремонт труб(заміну) визначимо за такою формулою:

$$C_k^{\text{py}} = \frac{\psi_i \cdot N_i \cdot C_i}{100} \text{ де,}$$

C_i – ціна i -ої труби, грн./од. з урахуванням доставки і роботи пов'язаних з їхнім демонтажем і установкою ;

N_i – кількість труб;

Існуючі витрати на умовах незмінності технології та кількості води в оборотному циклі $Q^{\text{об}} = \text{const}$:

$$\psi_{\text{труб}} = \frac{1}{9} = 0,11$$

$$C_{\text{py}} = 0,11 \cdot 300000 \cdot 1 = 33333,33 \text{ грн. рік;}$$

$$\psi_{\text{труб}} = \frac{1}{6} = 0,17 ;$$

$$C_{\text{pm}} = \sum 0,17 \cdot 28000 \cdot 110 = 513333,33 \text{ грн/рік}$$

Витрати для впровадження технології за умови умовах незмінності технології та кількості води в оборотному циклі $Q^{\text{об}} = \text{const}$ термін експлуатації труб в проектному варіанті склав:

$$t_{\text{труб}} = \frac{h_{\text{труб}} \cdot \sigma}{v_{\text{кор}}^{\text{ср}}} = \frac{4 \cdot 0,95}{0,2} = 19 \text{ років}$$

$$\psi_{\text{труб}} = \frac{1}{19} = 0,053$$

$$C_{\text{тр}} = \sum \frac{0,053 \cdot 28000 \cdot 110}{100} = 163240,00$$

Результати розрахунку витрат на поточний ремонт труб з моменту введення їх в експлуатацію представлений у таблиці 1.

Таблиця 1 Техніко-економічні показники опробованого методу підвищення ефективності роботи оборотних систем водопостачання

Параметр	Витрати на поточний ремонт труб, грн / рік	
	Без реагентної обробки	З реагентною обробкою
Відсоток заміни деталей,%	0.06	0.01
Термін служби труб, рік	7.45	19.0
Коефіцієнт варіації (нерівномірність корозії)	1.1	1.35
Середня швидкість корозії, мм/рік	0.66	0.2
Разом витрати на заміну труб з ПДВ, грн /рік	513.33	163.240

Економічний ефект є частиною загального економічного ефекту від впровадження інгібіторного захисту, який складається в основному зі збільшення терміну служби труб. Фактичний річний економічної ефективності від апробації технології в перший рік експлуатації становив 350 тис. грн.

ДИРЕКТОР ТОВ «ДНІПРОЛІА»

Забудський І.Ю.



НТУУ «КПІ»
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра фізичної хімії

ТОВ «ПКФ «Станкогідросервіс»

РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОГО ЕФЕКТУ ВІД ВПРОВАДЖЕННЯ ІНГІБІТОВАНОГО ПАПЕРУ ДЛЯ МЕЖОПЕРАЦІЙНОГО ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ

Найменування роботи – пакувальний матеріал (інгібітований папір) для меж операційного захисту металовиробів.

Термін впровадження межопераційного захисту 2015 р.

1. Загальні відомості про впровадження захисту металовиробів від атмосферної корозії при застосування інгібітованого паперу.

1.1 Характеристика пакувального матеріалу (інгібітованого паперу) та металовиробу.

Профільні труби розміром $50 \times 50 \times 4$, пакування в пакети труб (довжина пакетів 6 м). Матеріал виробів сталь 3. В пакет для пакування профільних труб розміщується 0,5 тон (10 шт по 6 м). На пакування 0,5 т металопрокату витрачається 12 м^2 інгібітованого паперу. Щільність паперу основи за даними 120 г/м^2 .

1.2 Існуючий захист від корозії

Не передбачується захист від корозії. Площа поверхні 1 т складає $2,4 \text{ м}^2$. Швидкість корозії без інгібітору складає $0,003 \text{ г/м}^2 \times \text{год}$. Втрати металу на 1 т продукції - $62 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$.

1.3 Новий спосіб захисту від корозії.

На підприємстві ТОВ «ПКФ «Станкогідросервіс» застосовано розроблений інгібітор атмосферної корозії та пакувальний матеріал (інгібітований папір) на його основі для міжопераційного тимчасового протикорозійного захисту металовиробів від корозії під час транспортування або зберігання. Пакувальний інгібітований папір - це матеріал, спеціально призначений для захисту металовиробів від атмосферної корозії. Для виготовлення паперу застосовується папір-основа, вироблений із 100% сульфатної невібіленої целюлози. Обгортання виробів проводили по декілька одиниць так, щоб інгібітований папір закривав виріб зі всіх сторін з перекриттям швів на 5 – 6 см. Інгібітований папір застосовувати без сукупності з бар'єрним пакувальним матеріалом (відповідно ГОСТ 9.014).

2. Методика визначення економічного ефекту.

Основна стаття витрат при застосування міжопераційного захисту інгібітованого папір. Економічний ефект захисту розраховується згідно «Методичних рекомендацій по комплексній оцінці заходів, направлених на прискорення науково –технічного прогресу» затвердженої ДКНТ СРСР та прикладію АН СРСР 03.03.1988 р. №60/52, за період 3 роки.

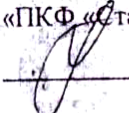
3. Вихідні данні та результат розрахунку економічного ефекту

Швидкість корозії без застосування протикорозійного захисту $0,003 \text{ г/м}^2 \times \text{год}$. Втрата маси металу без інгібіторного захисту $62 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Втрата маси при застосуванні пакувального матеріалу $0,84 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Середня вартість одного пакету - 20,73 грн.

4.3. Таким чином, економічний ефект від впровадження пакувального матеріалу - інгібітованого паперу складає 2,5 млн. грн.

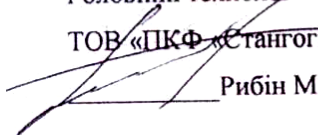
Директор ТОВ

«ПКФ «Стангогідросервіс»


Філоненко В. В.

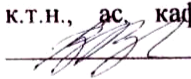
Головний технолог

ТОВ «ПКФ «Стангогідросервіс»


Рибін М.О.

Представники НТУУ «КІП»

к.т.н., ас. кафедри фізичної хімії


Воробйова В.І.

ЄДРПОУ 43240396
 ІПН 432403904643, МФО 305299
 Р/р UA60305299000026004050021403
 АТ КБ «Приват Банк»
 49000 Україна, м.Дніпро, вул.Квітки-Основ'яненка, буд.5
 Тел.: +38098664566, Ел.пошта: office_kroh@ukr.net



Розрахунок собівартості розроблених інгібіторів комплексної дії.

Виробнича потужність. Виробнича потужність інгібітору становить 6285 кг/рік. Розрахунок вартості обладнання. Вартість апаратів ємнісного типу розраховували за формулою: $V = 950 \times Ц \times 0,71$ (1), де V - вартість апарата, грн; Ц - ціна 1 кг апарату, грн (для апаратів з конструкційних/легованих сталей з теплообмінними пристроями і механізмами перемішування Ц = 17,5 грн./кг, з мішалками. Ц = 12,2 грн./кг, без теплообмінних пристроїв і мішалок - Ц = 9,5 грн./кг, для апаратів з емальованої сталі вартість відповідно в 3 рази менше, а з конструкційної сталі – в 5 разів менше; ціна апаратури з двошарової сталі – 60% від ціни апаратів з н/ж сталі). V - об'єм апарата, м³.

1) Всього основного обладнання:

$128015,00 + 38110,00$ (допоміжне УЗ-обробка) = 166125,00 грн.

2) Вартість основного та додаткового обладнання (з трансформаторами, вентиляторами тощо):

$166125,00 \times 1,1 = 182737,5$ грн.

3) Вартість трубопроводів і арматури складає біля 30% від вартості обладнання. Разом з трубопроводами оптова вартість обладнання становить

$182737,5 \times 1,3 = 237558,75$ грн.

4) Врахуємо вартість транспортування (4%) і вартість монтажних робіт (40%).

5) Остаточна вартість технологічного обладнання становить

$237558,75 \times 1,44 = 342084,6$ грн.

6) Вартість КВП становить 10% від вартості основного обладнання

$237558,75 \times 0,1 = 23755,88$ грн.

7) Все обладнання можна взяти в оренду, що становить 5% від вартості основного обладнання

$237558,75 \times 0,05 = 11877,94$ грн.

8) Вартість КВП становить 10% від вартості основного обладнання

$11877,94 \times 0,1 = 1187,79$ грн.

Таблиця 1. Вартість основного ємнісного обладнання.

№ п/п	Назва	Об'єм	К-сть, шт	Вартість
1.	Реактори Р-1-3	0,5	3	66000,00
2.	Мірники М-1	1,00	2	24600,00
3.	Зберігання/Сховище	12,00	1	11095,00
4.	Збір екстракту Зб -1	1,00		10270,00
5.	Збірник для комбінаційного інгібітору	1,25		10000,00
6.	Збірник відходів фільтрату Зб - 2	5,00		10270,00
7.	Допоміжне обладнання	1,0		5000,00
	Разом			128015,00

Проектна калькуляція собівартості

Статті витрат	Один. Вимір.	Норма витрат, кг	Ціна за одиницю, грн	Витрати на річний випуск, тис. грн
Сировинні витрати:				
Основні витрати:				
Спирт етиловий	кг	-	70,00	
Спирт ізопропіловий:	кг	-	80,00	
Триалкоксилан	кг	≤0,1	400,00	
Вода:	кг	-	10,00	
	Всього сировина			16716,25
Допоміжні матеріали				
Упаковка для розфасованої продукції	шт	1	200,00	26,4
Фільтрувальна тканина		2	5,00	1,52
Етикетки	шт	1	0,25	0,0405
	Всього допоміжні матеріали			25,68
	Всього сировинні витрати			16744,21
Транспортнозаготовельні витрати (4-5% від суми сиров. витрат)				837,21
Енергетичні ресурси:				
електроенергія	кВт × год	8615	1,28	596,156
Зворотня вода	м ³	3581	0,64	31,432
	Всього сировинні витрати			630,57
	Прямі витрати			18811,14
Загальні витрати				3762,22
Амортизаційні відрахування				2,74
Виробнича собівартість				22576,1
Адміністративні витрати (18% від виробн. собівартості)				4063,69
Витрата на збут (3% від виробн. собівартості)				677,28
Повна собівартість				27317,07

Термін окупності капітальних вкладень (капіталовкладення / приріст доходу за рік) - 0,004 років Поточна вартість майбутніх грошових доходів за умови, що дисконтна ставка дорівнює 10% (термін повернення інвестиційних коштів 2 роки – максимальний з практично можливих.

$$PV = 3372,44 / (1 + 0,1)^{10} = 1302,1 \text{ тис. грн.}$$

$$\text{Чиста дисконтована вартість NPV} = 1302,1 - 14,37 = 1287,73 \text{ тис. грн.}$$

$$\text{Індекс рентабельності IP} = 1287,73 / 14,37 = 86,61$$

Оскільки $NPV > 0$, $IP > 1$, то проєкт виробництва вважається економічно ефективним.

Висновок: після проведених розрахунків, можна стверджувати, що запропонована технологія отримання інгібіторів корозії з основними техніко-економічними показниками (NPV , IP) є економічно ефективним.

Від КНІ ім. Ігоря Сікорського
Доцент кафедри фізичної хімії,
хіміко-технологічного факультету,
к.т.н., доцент

Вікторія ВОРОБІЙОВА

Від ТОВ "КРОН"



Полига Д.О.

Затверджую

Директор ТОВ «НВП КНП-Технологія»
 /Юрій ПИВОВАРОВ/
 2022 р.



АКТ
дослідно-промислових (виробничих) випробувань
та впровадження

Ми, що нижче підписалися, доцента кафедри фізичної хімії, хіміко-технологічного факультету, КПІ ім. Ігоря Сікорського Вікторія ВОРОБІЙОВА та директор Юрій ПИВОВАРОВ від ТОВАРИСТВА З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" (ТОВ «НВП КНП-Технологія»), склали цей акт, про те що:

– було проведено дослідно-промислові випробування та впроваджено наступні результати дисертаційної роботи Вікторії ВОРОБІЙОВОЇ:

1. Одержання рослинних екстрактів із використанням технології плазмового розряду катодного типу та при ультразвуковій обробці. Витяжки з сировини отримано методом співвідношення сировина – екстрагент (1:10) та використанням системи екстрагентів $i\text{-PrOH-EtOH-H}_2\text{O}/45:30:25$ (індекс полярності 6.37). Лабораторними дослідженнями (ГХ-МС, РХ-МС та ВЕРХ) встановлено, що система розчинників $i\text{-PrOH-EtOH-H}_2\text{O}/45:30:25$ 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%)

1.2 ТОВ «НВП КНП-Технологія» спільно із ТОВ «АГРО 2000» (м. Дніпро) здійснено валоризацію продуктів перероблення рослинної сировини/сільськогосподарської сировини, невикористаної сировини основної галузі продовольчого виробництва та отримано новий продукт із доданою вартістю (рослинні екстракти). Данні про повторне використання відходів внесені у річний звіт про утворення та поводження з відходами відповідно до форми державного статистичного спостереження № 1-відходи (річна) «Звіт про утворення та поводження з відходами», що затверджено Наказом Держстату України від 10.06.2022 № 176. Для ТОВ «АГРО 2000» відсоток невикористаної сировини продовольчого виробництва складає в середньому 48 % маси сировини, що не використовується в кінцевих продуктах. Економічний прибуток становив 240 тис. грн. в рік.

Таблиця 1. Відсоток невикористаної сировини в галузях продовольчого виробництва ТОВ «АГРО 2000»

Виробничий процес	% маси сировини, яка не використовується в кінцевих продуктах
Виготовлення фруктових та овочевих консервів	5-30
Виготовлення фруктових та овочевих соків	31-38
Виноробство	50

Таблиця 2. Аналіз прибутковості (PLN) 2022 р.

	Валоризація	
	1	2
Кількість реакторів	1	2
Потужність екстракційних реакторів (м ³)	40	80
Виробництво екстракту/рік (л)	726	1452
Операційний прибуток після оподаткування 1 рік, тис. грн	120 000	240 000

1.3 Комплексна оцінка впливу виробленого продукту на навколишнє середовище, використовуючи стандартизований аналіз експлуатаційного ресурсу (LCA). Методика LCA базується на процедурах, описаних в ISO 14040 та 14044, засвідчили про екологічну безпечність технології валоризації продуктів перероблення рослинної сировини/сільськогосподарської сировини, невикористаної сировини.

2. Проведено апробацію проекту технологічного регламенту на виробництво рослинних екстрактів в умовах виробництва дільниці ТОВ «НВП КНП-Технологія». Випущено дослідно-промислові партії рослинних екстрактів із відходів технічних/рослинних культур.

Висновок: вважати, що зазначені вище результати дисертаційної роботи відпрацьовано та впроваджено у виробництво; випущено дослідно-промислову партію рослинних екстрактів, технологічний процес та контроль критичних стадій, які закладені у проекті технологічного регламенту відтворюються в умовах дільниці ТОВ «НВП КНП-Технологія».

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського,
м. Київ, Україна
Доцент кафедри фізичної хімії,
хіміко-технологічного факультету,
к.т.н., доцент

Вікторія ВОРОБИОВА

Людмила В. Воробйова
завідуюча архівом
Бардівська вул. 70/1

Від ТОВ НВП
«КНП-
Технологія»



Юрій ПІВОВАРОВ

12 грудня 2012

Додаток Е

Паспорт безпеки інгібіторів

Паспорт безпеки

Інгібітор корозії. Паспорт безпеки у відповідності до Регламенту (ЄС) №1907/2006 зі змінами.

Дата / Переглянуто: 01.12.2021 Версія: 1.0

Продукт: **Інгібітор корозії**

(Ідентифікаційний номер 30072423/UK)

Дата друку 01.12.2021

Про особливу небезпеку невідомо, якщо дотримані нормативні вимоги/приписи стосовно зберігання та поводження.

РОЗДІЛ 1: Ідентифікація речовини/суміші та компанії/підприємства

1.1. Ідентифікатор продукту

Інгібітор корозії.

1.2. Відповідні галузі застосування речовини або суміші та нерекомендовані галузі застосування.

Галузі застосування: захист металів від корозії

1.3. Дані про постачальника паспорту безпеки

Компанія: ТОВ «Еко цент проект». Дослідження й експериментальні розробки у сфері природничих і технічних наук.
м. Львів Україна.

РОЗДІЛ 2: Визначення небезпеки

2.1. Класифікація речовини або суміші

У відповідності до Регламенту ЄС №1272/2008 [CLP]

Acute Tox. 4 (оральний).

2.2. Елементи маркування

Всесвітня система класифікації товарів, ЄС (GHS)

Піктограма:



Сигнальне Слово:

Попередження

Висновок про ризик:

H302 Небезпечно при ковтанні.

H373 Може завдавати шкоди органам (Нирка) після тривалої експозиції або такої, що повторюється

Вказівки з безпеки (Запобігання):

P260 Не вдихати пил/газ/розбризану речовину/випаровування.

P270 Під час використання забороняється їсти, пити чи палити.

Вказівки з безпеки (Реакція):

P314 Якщо Ви погано себе почувате, зверніться до лікаря або отримайте консультацію.

P301 + P312 У РАЗІ КОВТАННЯ: подзвоніть до ЦЕНТРУ ОТРУСННЯ або лікарю/терапевту, якщо Ви погано себе почувате.

P330 Прополоніть рота.

Вказівки з безпеки (Утилізація):

P501 Утилізацію вмісту/ємності слід проводити через пункт збору небезпечних або спеціальних відходів.

У відповідності до Регламенту ЄС №1272/2008 [CLP]

РОЗДІЛ 3: Склад/Інформація про інгредієнти

3.1. Речовини

Не застосовується

3.2. Суміші

Хімічне походження

інгібітори

Небезпечні інгредієнти (GHS)

У відповідності до регламенту (ЄС) №1272/2008

Інгібітор корозії. Паспорт безпеки у відповідності до Регламенту (ЄС) №1907/2006 зі змінами.
Дата / Переглянуто: 01.12.2021 Версія: 1.0
Продукт: **Інгібітор корозії**
(Ідентифікаційний номер 30072423/UK)

Дата друку 01.12.2021

Про особливу небезпеку невідомо, якщо дотримані нормативні вимоги/приписи стосовно зберігання та поводження.

Група пакування: Не застосовується Packing group: Not applicable
Небезпека для навколишнього середовища: Не застосовується Environmental hazards: Not applicable
Особливі застереження для користувача
Невідомі Special precautions for user None known
Повітряний транспорт IATA/ICAO Air transport IATA/ICAO Не належить до небезпечних товарів згідно правил користування.
UN-номер: Не застосовується UN number: Not applicable

14.1. UN-номер

Див. відповідні позначки "UN number" у належних регламентах з вищенаведених таблиць.

14.2. UN відповідна назва для відвантаження

Див. відповідні позначки "UN proper shipping name" у належних регламентах з вищенаведених таблиць.

14.3. Клас небезпеки для транспортування

Див. відповідні позначки "Transport hazard class(es)" у відповідних регламентах вищенаведених таблиць.

14.4. Група пакування

Див. відповідні позначки "Packing group" у відповідних регламентах вищенаведених таблиць.

14.5. Небезпека для навколишнього середовища

Див. належні позначки "Environmental hazards" у відповідних регламентах вищенаведених таблиць.

14.6. Особливі застереження для користувача

Див. відповідні позначки "Special precautions for user" у відповідних регламентах

РОЗДІЛ 15: Нормативна інформація

15.1. Регламенти/законодавство з охорони праці, охорони здоров'я та охорони навколишнього середовища для продукту або суміші

РОЗДІЛ 16: Інша інформація

Оцінка класів небезпеки у відповідності до критерій ООН GHS (найновіша редакція)

Acute Tox. 4 (оральний)

STOT RE (Нирка) 2

Повний текст класифікацій, до яких входять класи небезпеки та характеристики небезпеки, якщо вказано в розділі 2 або 3:

Acute Tox. Гостра токсичність

STOT RE Специфічний токсичний вплив на орган - повторної експозиція

Repr. Репродуктивна токсичність.

Eye Dam./Irrit. Сильне ушкодження очей/ подразнення очей H302 Небезпечно при ковтанні.

H373 Може завдавати шкоди органам (Нирка) після тривалої експозиції або такої, що повторюється

H361d Потенційна небезпека ушкодження ембріону.

H319 Сприяє серйозне пошкодження очей.

H360FD Може порушити здатність до запліднювання. Може спричинити шкоду ембріону.

Дані в цьому паспорті безпеки засновані на нашому сучасному рівні знань та досвіду і описують

продукт тільки з боку вимог безпеки. Дані не описують властивості продукту (специфікація продукту). Не слід робити висновків з якості або придатності продукту для конкретного використання, виходячи з даних паспорта безпеки.

Інгібітор корозії. Паспорт безпеки у відповідності до Регламенту (ЄС) №1907/2006 зі змінами.
Дата / Переглянуто: 01.12.2021 Версія: 1.0
Продукт: **Інгібітор корозії**
(Ідентифікаційний номер 30072423/UK)

Дата друку 01.12.2021

Про особливу небезпеку невідомо, якщо дотримані нормативні вимоги/приписи стосовно зберігання та поводження.

