

УДК 620.197.3:620.197.6

## НОВІ ІНГІБІТОРИ НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ ЇХНЬОЇ АДСОРБЦІЇ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ

О. І. СИЗА<sup>1</sup>, О. М. САВЧЕНКО<sup>1</sup>, Ю. В. КВАШУК<sup>1</sup>,  
Н. А. ШТИЛЬ<sup>2</sup>, В. М. ЧЕЛЯБІЄВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Чернігівський національний технологічний університет;

<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України, Чернігів

Розроблено екологічно безпечні інгібітори на основі рослинної сировини для захисту обладнання підприємств від корозійного впливу агресивних технологічних середовищ. Визначено склад активних компонентів інгібіторів рослинного походження – тіоглікозиди та продукти їхнього гідролізу. Доведено, що розроблені інгібітори є колоїдними розчинами. Визначено, що критичні концентрації міцелоутворення збігаються з оптимальними концентраціями інгібіторів, за яких спостерігають високу протикорозійну дію. Показано, що інгібітор на основі насіння гірчиці (ГС-1) ефективніший у кислому середовищі ( $Z_m = 97,5\%$ ), а інгібітор на основі насіння ріпаку (РС-ЧДТУ) – у нейтральному ( $Z_m = 95\%$ ). Встановлено основні закономірності механізму протикорозійної дії розроблених інгібіторів та особливості їхньої адсорбції на поверхні сталі.

**Ключові слова:** *інгібітор корозії, рослинна сировина, тіоглікозиди, міцелоутворення, адсорбція.*

Пошук нових ефективних і нетоксичних інгібіторів для захисту металевих конструкцій є на сьогодні актуальною задачею. Розширення асортименту екологічно безпечних інгібіторів корозії можливе шляхом екстракції безпечних речовин, які мають протикорозійні властивості, з рослинної сировини. Наприклад, протикорозійні властивості продуктів рослинного походження відомі давно, такі, як агар-агар, аскорбінова кислота [1], крохмаль, желатин, макуха [2]; сполуки часнику, моркви, картоплі [3]. Виявлена здатність інгібування корозії сталі Ст.3 нетоксичними відходами переробки чорноморської червоної водорості *Phyllophora perrivosa* (виробництво желеєвих продуктів) у розчинах фосфатної і хлоридної кислот за температури 303...368 К [4]. Запропоновано інгібітор ЕК-2 (відходи крохмале-патокового виробництва), що ефективно захищає Ст.3 та сталі 10, 20, 45, 40Х, 30ХГТ за кімнатної та підвищеної температур у розчинах сульфатної кислоти [5]. В останні роки розроблено і запатентовано інгібітори МГ-ЧДТУ, РС-ЧДТУ і ФЕС на основі рослинної сировини та відходів олійно-жирової промисловості [6–8].

Мета роботи – дослідити склад і механізм адсорбції нових інгібіторів корозії на основі продуктів переробки екологічно безпечної природної сировини України.

**Методи дослідження.** Щоб розробити ефективні та екологічно безпечні інгібітори, використали рослинну сировину, а саме: зерна гірчиці та ріпаку. Активні речовини вилучали методом екстракції з подрібненої рослинної сировини відповідною кількістю екстрагенту (вода, водно-спиртові розчини) з подальшою фільтрацією та декантацією надосадової рідини.

Склад активних компонентів інгібіторів досліджували методами ядерної магнетно-резонансної (ЯМР) та хромато-мас-спектрометрії. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  високої роздільної здатності реєстрували на спектрометрі “Brucker-500” з робочою частотою 100 МГц. Спиртові витяжки зі зерен відфільтровували, упарювали у вакуумі, а сухий залишок піддавали спектральному аналізу. Спектральні дослідження здійснювали на рідинному хроматографі “Agilent 1100 Series”, який обладнано діодно-матричним, мас-селективним “Agilent LC\MSD SL 1956B” та лазерним ELSD 2000ES детекторами.

Щоб з'ясувати, до якого класу за ступенем дисперсності належать розроблені інгібітори, застосовували метод Тиндаля. Як джерело випромінювання використовували портативний генератор когерентних і монохроматичних електромагнетних хвиль видимого діапазону у вигляді вузьконаправленого променя від червоного лазерного діода (діапазон 635...670 nm, потужність джерела 0,1...50 mW).

Швидкість корозії визначали гравіметричним (сталь Ст.3, експозиція у воді 192 h, у 1n HCl – 24 h) та електрохімічним (сталь 20, потенціостат П-5827) методами [9] за температури 291...293 К. За результатами випробувань розраховували ступінь захисту сталей ( $Z$ , %) та коефіцієнти гальмування корозії ( $\gamma$ ).

Адсорбційні властивості інгібіторів вивчали за концентраційними залежностями ( $Z = f(C)$ ), за кривими зниження струму ( $I-f(\tau)$ -криві), які обробляли в координатах рівнянь Л. І. Антропова і С. М. Решетнікова, та на основі результатів вимірювання крайового кута змочування (метод проектування краплі на екран) і поверхневого натягу (сталагмометричний метод). Критичну концентрацію міцелуотворення (ККМ) визначали за зміною показника заломлення, який вимірювали за допомогою рефрактометра ИРФ-454Б.

Комп'ютерні розрахунки електронних та термохімічних параметрів молекул інгібіторів здійснювали напівемпіричними методами РМЗ та MNDO/d.

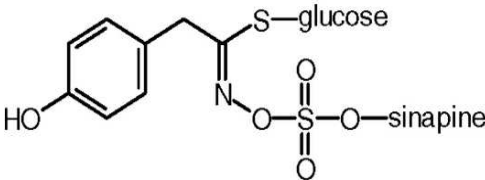
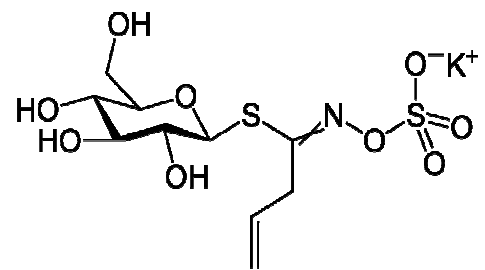
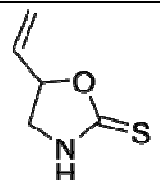
Статистичну обробку експериментальних результатів, одержаних гравіметричним методом з повторюваністю  $n = 5$ , виконували для рівня значущості 0,05 з використанням програми Excel.

**Результати та їх обговорення.** Для вилучення активних діючих речовин зі складу рослинної сировини застосовували метод хімічної екстракції – процес, що включає в себе розчинення, десорбцію та дифузію компонентів сировини. Як відомо [10–14], у воді добре розчинні алкалоїди, глікозиди, сапоніни, фурукумарили, вітаміни (С, К, Р, РР), антраглікозиди, ефірні олії, органічні кислоти, вуглеводи, слиз, водорозчинні білки, солі, таніни. Таким чином, до складу водної витяжки із зерен гірчиці можуть входити тіоглікозиди (синальбін та синігрин), алілгірчична ефірна олія, глюкоза, білок альбумін (амінокислоти – глутамін, лізин, метіонін, фенілаланін, тирозин, триптофан, пролін, гістидин), слиз, фермент міррозин, сліди диметилсульфіду та калій гідрогенсульфату.

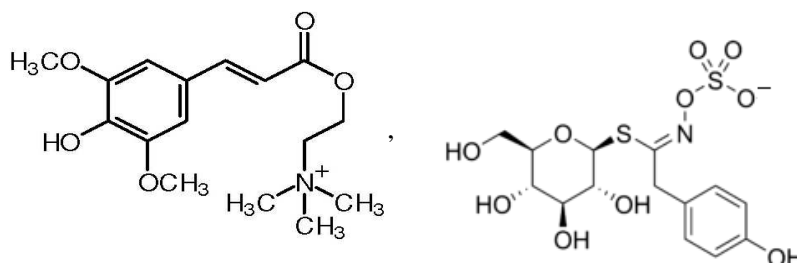
Враховуючи те, що водні розчини мають короткий термін зберігання, як екстрагент використовували також водно-спиртові (етиловий спирт) розчини для виготовлення інгібіторів на основі зерен ріпаку (РС-ЧДТУ) та гірчиці (ГС-1). В етиловому спирті здатні розчинятись алкалоїди, глікозиди, флаволи, кумарини, каратиноїди, пігменти, ксантони, але практично не розчиняються білки, смоли, фосфоліпіди, слиз, воски, таніни, вуглеводи, пектини, сапоніни [10–14]. Визначено густину розчинів інгібіторів: ГС-1 – 977 kg/m<sup>3</sup>, РС-ЧДТУ – 953 kg/m<sup>3</sup>.

Методами ЯМР  $^1\text{H}$ - і хромато-мас-спектрометрії ідентифіковано склад активних компонентів інгібіторів ГС-1 та РС-ЧДТУ. З'ясовано, що до їх складу входять тіоглікозиди та продукти їхнього гідролізу, а саме: для інгібітора на основі гірчиці – синальбін та синігрин, на основі ріпаку – синігрин та гоїгрин (табл. 1).

Таблиця 1. Діючі речовини інгібіторів ГС-1 та РС-ЧДТУ

Назва речовини	Хімічна формула	Емпірична формула	Молярна маса, g/mol
Синальбін		$C_{30}H_{42}N_2O_{15}S_2$	734
Синігрин		$C_{10}H_{16}KNO_9S_2$	397
Гоїтрин		$C_5H_7NOS$	129

Синальбін – це сіль, що складається з катіона (синапін) і аніона:



Так, за результатами ЯМР  $^1H$ -спектронетрії для інгібітора ГС-1 підтверджується наявність в його складі синальбіну (мультиплет в області 6,7 ppm; дублет – 7,09 ppm; синглет – 7,0 ppm) і синігрину (дублети в області 6,5 ppm та 7,5 ppm; синглет 7,0 ppm – вказують на присутність ароматичної частини; мультиплети в області 3,2...3,8 ppm – вуглеводневої частини). Виявлено також, що співвідношення синальбіну і синігрину становить 7:1.

До складу інгібітора РС-ЧДТУ входить, крім синігрину, прогоїтрин (2-гідрокси-3-бутеніл глікозинолат), під час гідролізу якого утворюється гоїтрин ( $CH_2$  – мультиплети в області 4,3 і 4,6 ppm;  $CH$  – мультиплет 5,9 ppm; подвійний зв'язок – мультиплети 4,7 і 5,0 ppm).

За результатами досліджень на рідинному хроматографі з'ясовано, що у водно-спиртовій суміші діючі речовини інгібіторів становлять 1%.

Амінокислоти і фосфоліпіди не входять до складу інгібіторів, а залишаються у шроті, що підтверджено спектром Р-31.

Отримані результати корелюють з дослідженнями [15–18], де встановлено, що основними активними компонентами водних екстрактів з рослинної сировини, які значно переважають у кількісному співвідношенні і першочергово здатні утворювати координаційні зв'язки з поверхнею металу (завдяки реакційним центрам), є глікозиди, алкалоїди, флавоноїди, ксантони.

Відомо, що нуклеофільні реагенти приєднуються переважно до атомів, на яких локалізовані великі позитивні заряди, а електрофільні, навпаки, до атомів, на яких локалізовані великі негативні заряди. Під час адсорбції на атомах Fe та інших перехідних металах, що мають незавершені d-підрівні, органічні інгібітори виступають як донори, а метали – як акцептори електронів. У такому випадку адсорбційний зв'язок “метал–інгібітор” буде тим міцніший, а ступінь захисту вищий, що більша електронна густина на адсорбційно-активній ділянці молекули інгібітора [19–21]. З цих позицій для оцінки ефективності інгібіторів напівемпіричними методами PM3 та MNDO/d зроблено квантово-хімічні розрахунки електронних зарядів на активних центрах молекул (рис. 1), дипольних моментів молекул та термохімічних показників.

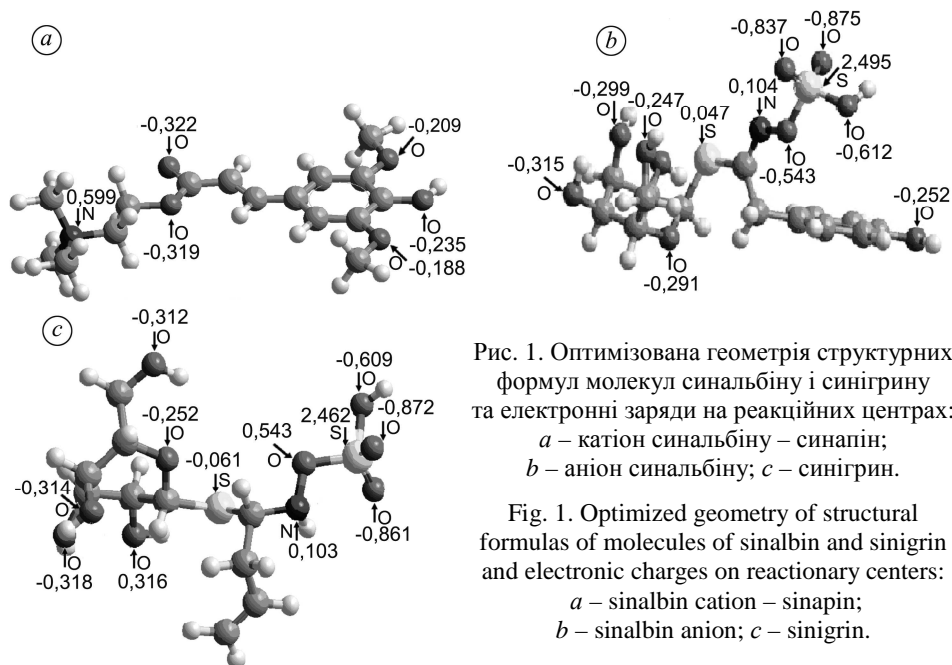


Рис. 1. Оптимізована геометрія структурних формул молекул синальбіну і синігрину та електронні заряди на реакційних центрах: *a* – катіон синальбіну – синапін; *b* – аніон синальбіну; *c* – синігрин.

Fig. 1. Optimized geometry of structural formulas of molecules of sinalbin and sinigrin and electronic charges on reactionary centers: *a* – sinalbin cation – sinapin; *b* – sinalbin anion; *c* – sinigrin.

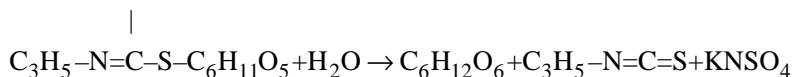
Розрахунки показали, що взаємодія інгібіторів з поверхнею металу в основному відбуватиметься за атомами оксигену сульфогруп (–0,609; –0,612; –0,861; –0,837; –0,872; –0,875) і гідроксильних (–0,291; –0,299; –0,314; –0,315; –0,316; –0,318) груп, де сконцентрована найбільша електронна густина, та атомами нітрогену (0,103; 0,104) і сульфуру (2,462; 2,495).

За результатами поляризаційних та гравіметричних досліджень (табл. 2) встановлено, що інгібітор ГС-1 є ефективніший у кислому середовищі, тоді як РС-ЧДТУ – у нейтральному (оптимальні концентрації – 0,3 і 0,2 г/л відповідно, у перерахунку на діючі речовини). За поляризаційними дослідженнями у розчині 1н НСІ можна зробити висновок, що РС-ЧДТУ та ГС-1 є інгібіторами змішаного катодно-анодного типу, при цьому  $\gamma_{\text{anode}} > \gamma_{\text{cathode}}$ . Константи Тафеля  $a_{\text{cathode}}$  і  $a_{\text{anode}}$  зростають в інгібованому 1н розчині НСІ на 100...130 мВ за додавання РС-ЧДТУ та на 120...140 мВ у присутності ГС-1. Тафелівська константа  $b_{\text{cathode}}$  практично не змінюється, що може свідчити про однаковий механізм виділення водню.

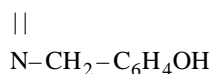
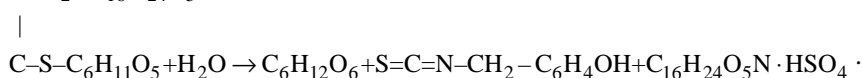
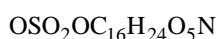
**Таблиця 2. Захисна дія інгібіторів у водогінній воді та 1н НСІ за результатами електрохімічних та гравіметричних досліджень ( $T = 293 \text{ K}$ )**

C, g/l	Потенціал корозії, V		Ступінь захисту, %							
			Електрохімічні дослідження, сталь 20							
	$-E_c$		$Z_c$		$Z_{\text{cathode}}$		$Z_{\text{anode}}$		$Z_m$	
-	Вода	НСІ	Вода	НСІ	Вода	НСІ	Вода	НСІ	Вода	НСІ
-	0,32	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-
ГС-1										
0,1	0,31	0,26	60,0	54	36,7	37	74,7	67	-	-
0,2	0,30	0,23	62,5	69	77,2	37	89,9	74	79,4	92,5
0,3	0,30	0,23	62,5	83	77,2	67	89,9	95	79,8	97,4
РС-ЧДТУ										
0,1	0,29	0,24	62,5	34	84,8	21	93,7	26	90,1	78,2
0,2	0,28	0,23	65,0	74	88,6	44	93,7	74	95,0	85,9
0,3	0,28	0,22	65,0	74	88,6	44	93,7	74	95,7	87

Глікозиди у складі інгібітора ГС-1 у водних розчинах гідролізують, що пояснює дещо знижену протикорозійну дію у нейтральному середовищі. Синігрин розкладається на калій гідрогенсульфат, глюкозу і гірчичну ефірну олію:



В результаті гідролізу синальбіну утворюється глюкоза, гірчична ефірна олія та синапін гідрогенсульфат:



У складі інгібітора РС-ЧДТУ переважає гоїтрин, який має основні властивості і за корозійного процесу у кислому середовищі відновлюється атомарним водородом, що пояснює зниження протикорозійної активності інгібітора у кислих розчинах.

Для подальшого дослідження закономірностей адсорбції розроблених інгібіторів на поверхні сталі важливо з'ясувати, які розчини утворюють інгібітори за вихідної і робочої концентрацій – молекулярні чи колоїдні. Відомим методом, що дозволяє відрізнити молекулярні розчини від колоїдних є оптичний метод Тиндалля: під час пропускання променя світла через розчин спостерігають відмінність – у колоїдному розчині з'являється конус, що світиться, оскільки колоїдні частинки більші за частинки в істинних розчинах і тому здатні розсіювати світло.

Результати дослідження (рис. 2) показали наявність конуса Тиндалля в обох розчинах інгібіторів під час пропускання світла, що дозволяє віднести їх до коло-

їдних систем. Для порівняння досліджували також молекулярні розчини (насичені розчини NaCl і CuSO<sub>4</sub>), де конус Тиндаля не спостерігали.

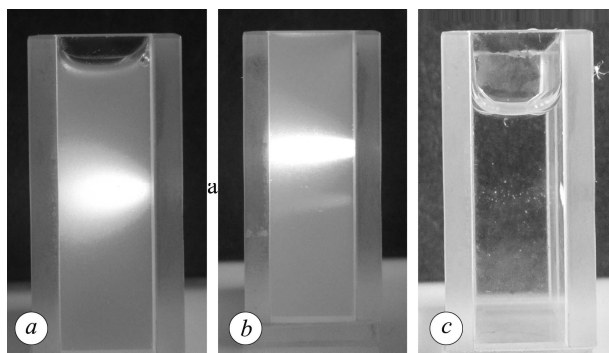


Рис. 2. Результати дослідження на наявність конуса Тиндаля:  
*a* – вихідний розчин інгібітора ГС-1;  
*b* – розчин ГС-1 у воді ( $C = 0,2$  г/л діючих речовин);  
*c* – насичений розчин CuSO<sub>4</sub>.

Fig. 2. Photos of the experimental results on the presence of the Tyndall cone:  
*a* – initial solution of ГС-1 inhibitor; *b* – ГС-1 solution in water ( $C = 0.2$  g/l of active ingredients); *c* – saturated solution of CuSO<sub>4</sub>.

Відомо, що за малих концентрацій поверхнево-активні речовини (ПАР) знаходяться у розчиннику у вигляді істинного розчину і до них можна застосувати правило Траубе, але вже за ККМ утворюються асоціати – міцели. Під час адсорбції колоїдних ПАР відбувається зміна поверхневого натягу  $\sigma$ , показника заломлення  $n$  та інших характеристик, які залежать від природи та концентрації розчиненої речовини. З такими змінами пов'язують і зростання захисних (протикорозійних, адсорбційних) властивостей розчинів. З'ясовано, що зі збільшенням концентрації інгібіторів показник заломлення  $n$  зростає (рис. 3). На графіках спостерігаємо плато за ККМ, яка для обох інгібіторів знаходиться в межах 0,2...0,3 г/л, що корелює зі зміною поверхневого натягу.

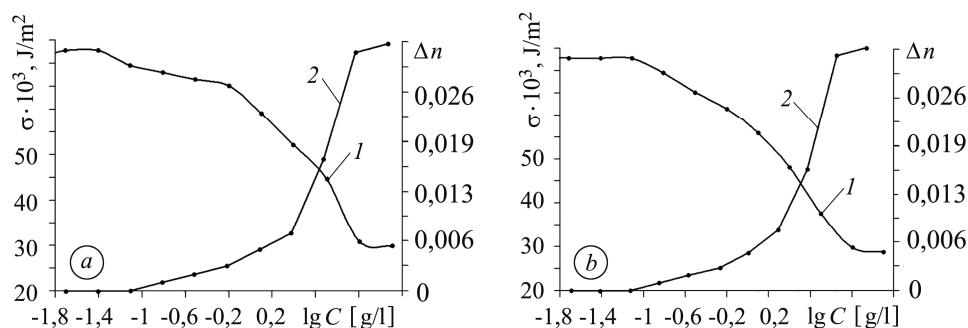


Рис. 3. Залежність зміни поверхневого натягу (1) та показника заломлення (2) від концентрації інгібіторів: *a* – ГС-1; *b* – РС-ЧДТУ.

Fig. 3. Dependence of variation of the surface-tension (1) and refractive index (2) on inhibitors concentration: *a* – ГС-1; *b* – РС-ЧДТУ.

Таким чином, двома незалежними методами визначено ККМ – 0,2...0,3 г/л, які збігаються з оптимальними концентраціями інгібіторів, за яких спостерігають найвищу протикорозійну дію.

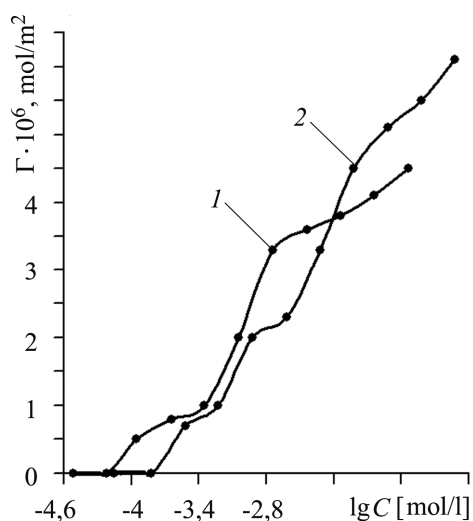
Форма ізотерм вказує на складний характер адсорбції ( $\Gamma$ ) – з утворенням полімолекулярних шарів (рис. 4).

Збільшення концентрації інгібіторів призводить до появи міцел у розчині і на міжфазній поверхні, що рівнозначно утворенню нової фази (на ізотермах спостерігаємо плато за ККМ, яка для обох інгібіторів знаходиться в межах 0,2...0,3 г/л).

Рис. 4. Ізотерми адсорбції інгібіторів:  
1 – ГС-1; 2 – РС-ЧДТУ.

Fig. 4. Isotherms of inhibitors adsorption:  
1 – ГС-1; 2 – РС-ЧДТУ.

За отриманими результатами розраховували ємність моношару інгібіторів на поверхні металу: для ГС-1 –  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ , для РС-ЧДТУ –  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ . Визначили довжину молекул інгібіторів (товщину моношару, якщо молекули спрямовані у розчин перпендикулярно до поверхні металу): для ГС-1 – 3,58 nm; для РС-ЧДТУ – 1,7 nm.



Встановлено також, що зі збільшенням концентрації інгібіторів ГС-1 та РС-ЧДТУ у 1n розчині НСІ та у водогінній воді зменшуються крайові кути змочування  $\theta$  за температури 293 К (табл. 3, рис. 5), що узгоджується зі зміною роботи адгезії  $W_a$ . Тобто захисна дія інгібіторів зумовлена їх адсорбцією на поверхні металу, яка призводить до збільшення гідрофільності поверхні, що обумовлено колоїдно-міцелярною структурою розчинів інгібіторів.

Таблиця 3. Показники поверхневої активності інгібіторів

Показник	$\theta$ , degree		$\cos\theta$		$W_a \cdot 10^3, \text{ J/m}^2$		
	Вода	1n НСІ	Вода	1n НСІ	Вода	1n НСІ	
Без інгібітора	74	63	0,276	0,454	92,8	101,5	
З інгібітором (lgC)	РС-ЧДТУ	ГС-1	РС-ЧДТУ	ГС-1	РС-ЧДТУ	ГС-1	
	-1,71	74	63	0,276	0,454	92,8	101,5
	-1,41	74	63	0,276	0,454	92,8	101,5
	-1,11	74	59	0,276	0,515	92,8	105,7
	-0,81	69	55	0,358	0,574	98,8	109,8
	-0,51	63	50	0,454	0,643	105,8	114,7
	-0,2	58	45	0,529	0,707	111,3	119,2
	0,1	54	41	0,588	0,755	115,5	122,5
	0,4	49	37	0,656	0,799	120,5	125,5
	0,7	46	35	0,695	0,819	123,3	127,0
1	43	33	0,731	0,839	126,0	128,3	
1,3	41	32	0,755	0,848	127,7	129,0	

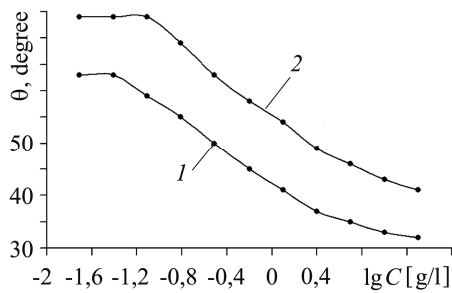


Рис. 5. Залежність крайових кутів змочування поверхні сталі Ст.3 від концентрації інгібіторів у досліджуваних розчинах: 1 – ГС-1 у 1н НСІ; 2 – РС-ЧДТУ у воді.

Fig. 5. Dependence of the wetting angles of the surface of steel St.3 on the inhibitors concentration in the studied solutions: 1 – GC-1 in 1n HCl; 2 – PC-ЧДТУ in water.

Отримані результати корелюють з результатами праць [22–24], де досліджено залежності крайових кутів змочування від концентрації речовин у розчинах. Встановлено, що змочувальна здатність ПАР зі збільшенням концентрації у водних розчинах може покращуватись завдяки утворенню асоціатів ПАР з водою, що властиво для колоїдних систем. При цьому активність молекул води, адсорбованих на поверхні, буде значно знижена. У водних розчинах утворюються прямі міцели, у яких гідрофобні радикали молекул ПАР складають ядро, а полярні групи обернені до молекул води. Змочування обумовлене міжфазною вільною енергією і співвідношенням сил когезії та адгезії, що діють між фазами. Активна взаємодія молекул рідини з молекулами твердого тіла сприяє зростанню адгезії – рідина розтікається по поверхні твердого тіла, тобто змочує його.

Дослідження кінетики адсорбції розроблених інгібіторів показали, що у кислому середовищі лінійну залежність спостерігають у координатах “ $\lg \gamma - \lg \tau$ ” та “ $\Delta I - \lg \tau$ ” (рис. 6). Це вказує на реалізацію енергетичного та блокувального механізму дії інгібіторів та адсорбцію компонентів на рівномірно-неоднорідній поверхні сталі.

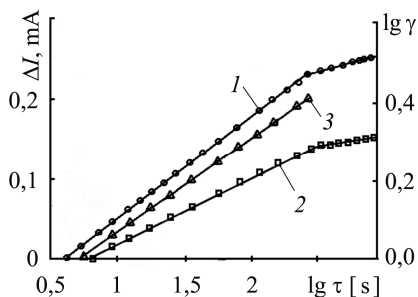


Рис. 6. Зниження струму в ланцюзі електрода зі сталі 20 за накладання сталого потенціалу: у водогінній воді  $\Delta I = f(\lg \tau)$  при  $\phi = -0,6$  В (1); у 1н НСІ  $\Delta I = f(\lg \tau)$  (2) та  $\lg \gamma = f(\lg \tau)$  (3) при  $\phi = -0,65$  В. 1 – РС-ЧДТУ (0,2 г/л); 2, 3 – ГС-1 (0,3 г/л).

Fig. 6. Decrease of current in the chain of potentiostated electrode from steel 20 in tap water  $\Delta I = f(\lg \tau)$  at  $\phi = -0.6$  V (1); in 1n HCl  $\Delta I = f(\lg \tau)$  (2) and  $\lg \gamma = f(\lg \tau)$  (3) at  $\phi = -0.65$  V. 1 – PC-ЧДТУ (0.2 g/l); 2, 3 – GC-1 (0.3 g/l).

З часом спостерігають відхилення від лінійної залежності у координатах “ $\Delta I - \lg \tau$ ”, що узгоджується з ізотермою адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера та також підтверджує полімолекулярний характер адсорбції інгібітора. У нейтральному середовищі лінійну залежність спостерігають тільки у координатах “ $\Delta I - \lg \tau$ ”. Тут можна стверджувати про адсорбцію за блокувальним механізмом на рівномірно-неоднорідній поверхні.

Концентраційна залежність ступеня захисту сталі Ст.3 у водогінній воді та 1н НСІ підтверджує блокувальний механізм дії інгібіторів РС-ЧДТУ та ГС-1, тобто відповідає ізотермі Тьомкіна.

## ВИСНОВКИ

Запропоновано простий, екологічно безпечний метод отримання інгібіторів, який базується на екстракції водно-спиртовим розчином діючих речовин з рос-



линної сировини. Розроблено нові інгібітори корозії на основі насіння ріпаку (РС-ЧДТУ) та гірчиці (ГС-1), ідентифіковано склад діючих речовин інгібіторів методами ЯМР- і хромато-мас-спектрометрії – тиоглікозиди та продукти їхнього гідролізу, а саме: синальбін, синігрин та гоїтрин. Доведено, що розроблені інгібітори є колоїдними розчинами. Визначено, що критичні концентрації міцелоутворення збігаються з оптимальними концентраціями інгібіторів, за яких спостерігають найвищу протикорозійну дію (0,2...0,3 г/л у перерахунку на діючу речовину). Виявлено, що інгібітор ГС-1 є ефективнішим у кислому середовищі ( $Z_m = 97,4\%$ ), тоді як інгібітор РС-ЧДТУ – у нейтральному ( $Z_m = 95\%$ ). Визначено кінетичні параметри спряжених електродних процесів корозії сталі. Виявлено, що розроблені інгібітори – змішаного типу з переважним гальмуванням анодної реакції. Встановлено основні закономірності механізму (енергетичного та блокувального) протикорозійної дії інгібіторів РС-ЧДТУ, ГС-1 та особливості їхньої адсорбції на рівномірно-неоднорідній поверхні сталі. З'ясовано, що захисна дія інгібіторів зумовлена їх хемосорбцією на поверхні сталі, яку описують ізотермою Тьомкіна, з подальшою полімолекулярною адсорбцією, що підтверджено незалежними методами.

*РЕЗЮМЕ.* Разработано экологически безопасные ингибиторы на основе растительного сырья для защиты оборудования от коррозионного влияния агрессивных технологических сред. Предложен простой и экологический метод получения ингибиторов на основе продуктов переработки растительного сырья – семян горчицы и рапса. Определен состав активных компонентов ингибиторов растительного происхождения – тиогликозиды и продукты их гидролиза. Доказано, что разработанные ингибиторы являются коллоидными растворами. Установлено, что критические концентрации мицеллообразования совпадают с оптимальными концентрациями ингибиторов, при которых наблюдается высокое противокоррозионное действие. Показано, что ингибитор на основе семян горчицы (ГС-1) является более эффективным в кислой среде ( $Z_m = 97,4\%$ ), ингибитор на основе семян рапса (РС-ЧДТУ) – в нейтральной ( $Z_m = 95\%$ ). Установлены основные закономерности механизма противокоррозионного действия разработанных ингибиторов и особенности их адсорбции на поверхности стали.

*SUMMARY.* The environmental-friendly inhibitors based on the Ukrainian vegetable raw materials for protection of equipment against corrosion influence of aggressive technological media are developed. The structure of active components of inhibitors has been defined – glycosides and products of their hydrolysis. It is proved that the developed inhibitors are colloid solutions. It is established, that critical concentrations of formation of micelles coincide with optimum concentrations of inhibitors at which high anti-corrosion effect is observed. It has been established that inhibitor based on seeds of mustard (ГС-1) is more effective in acid medium ( $Z_m = 97.4\%$ ), and the inhibitor based on rape seeds (РС-ЧДТУ) – in neutral ( $Z_m = 95\%$ ). The basic laws of the mechanism of anticorrosive action of the developed inhibitors and features of their adsorption on the steel surface have been established.

1. *Лакокрасочные покрытия тары в пищевой промышленности* / Я. Ю. Локшин, В. В. Жебровский, Я. Г. Муравин и др. – М.: Пищ. пром-сть, 1968. – 224 с.
2. *Иванов Е. С., Иванов С. С.* Ингибиторы коррозии металлов. – М.: Знание, 1980. – 64 с.
3. *Srivastava KumKum and Srivastava Poonam.* Study on plant materials as corrosion inhibitor // Brit. Corros. J. – 1981. – **16**, № 4. – P. 221–223.
4. *Продукты переработки Черноморской водоросли Phyllophora nervosa как ингибитор коррозии стали в кислотах* / Г. М. Попелюх, Л. И. Талавира, П. А. Гажа, Л. М. Буртненко, А. М. Андрианов // Защита металлов. – 1985. – **21**, № 5. – С. 753–756.
5. *Исследование защитного эффекта технического ингибитора коррозии ЭК-2 в растворах серной кислоты* / Н. Г. Чен, Ю. Г. Писарев, Л. Н. Чен, Н. С. Будко // Защита металлов. – 1977. – **13**, № 2. – С. 127–129.
6. *Деклараційний патент України на корисну модель № 8626 МПК 7 C23 F11/10. Інгібітор корозії* / О. І. Сиза, О. М. Савченко, С. В. Гаценко. – Опубл. 15.08.2005; Бюл. № 8.

7. *Протикорозійні властивості продуктів переробки рослинної сировини / О. І. Сиза, О. О. Корольов, О. М. Савченко, С. В. Гаценко, І. В. Пасічніченко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – Спец. вип. № 5. – С. 874–888.*
8. *Деклараційний патент України на корисну модель № 70027 МПК (2006.01), C23 F11/10. Інгібітор корозії / О. І. Сиза, О. М. Савченко, Ю. В. Квашук. – Опубл. 25.05.2012, Бюл. № 10.*
9. *Фокин М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.*
10. *Пешук Л. В., Носенко Т. Т. Біохімія та технологія оліє-жирової сировини. – К.: НУХТ, 2008. – 230 с.*
11. *Щербаков В. Г., Лобанов В. Г., Прудников Т. Н. Биохимия растительного сырья. – М.: Колос, 2001. – 376 с.*
12. *Леонова М. В., Климошкин Ю. Н. Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья: уч.-метод. пос. – Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2012. – 118 с.*
13. *Яковлев Г. П., Белодубровская Т. А., Березина В. С. Лекарственное сырье растительного и животного происхождения. Фармакогнозия: уч. пос. – С.-Пб.: СпецЛит, 2006. – 848 с.*
14. *Солдатенков А. Т., Колядина М. Н., Шендрик И. В. Основы органической химии лекарственных веществ. – М.: Мир, 2003. – 192 с.*
15. *Quraishi M. A., Yadav D. K., and Ahamad I. Green approach to corrosion inhibition by black pepper extract in hydrochloric acid solution // Open Corr. J. – 2009. – 2. – P. 56–60.*
16. *Aqueous extract of Rosmarinus officinalis L. as inhibitor of Al–Mg alloy corrosion in chloride solution / M. Kliskic, J. Radoservic, S. Gudic, V. Katalinic // J. of Applied Electrochemistry. – 2000. – 30, № 5. – P. 823–830.*
17. *Saratha R. and Meenakshi R. Corrosion inhibitor-A plant extract // Der Pharma Chemica. – 2010. – 2, № 1. – P. 287–294.*
18. *Al-Turkustani A. M., Arab S. T., and Al-Qarni L. S. Medicago Sativa plant as safe inhibitor on the corrosion of steel in 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution // J. of Saudi Chemical society. – 2011. – 15. – P. 73–82.*
19. *Образцов В., Балиоз А., Образцов Е. Ингибиторы коррозии стали на основе гетероциклических аминов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – Спец. вип. Т. 2. – С. 857–862.*
20. *Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.*
21. *Халдеев Г. В. Ингибирование растворения металлов. – М.: Наука, 1993. – 203 с.*
22. *Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Сумм Б. Д. Влияние смесей поверхностно-активных веществ на смачивание // Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия. – 2000. – 41, № 3. – С. 199–201.*
23. *Соболева О. А., Богданова Ю. Г., Сумм Б. Д. Особенности капиллярного поднятия водных растворов бинарной смеси ПАВ // Коллоид. журн. – 2000. – 62, № 5. – С. 683–687.*
24. *Королев А. А., Сизая О. И. Механизм действия экологически безопасного ингибитора ФЕС при защите стали // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 2. – С. 23–29.*

*Одержано 20.07.2015*