

ГУАНІДИНІЙВМІСНИЙ АЛКІЛЗАМІСНИЙ ОЛІГОМЕР ЯК ІНГІБІТОР КОРОЗІЇ СТАЛІ

Д. Р. АБДУЛІНА¹, М. Я. ВОРТМАН², Г. О. ІУТИНСЬКА¹, Л. М. ПУРІШ¹,
Ж. П. КОПТЄВА¹, Г. Є. КОПТЄВА¹, В. М. ЛЕМЕШКО², В. В. ШЕВЧЕНКО²

¹ Інститут мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України, Київ;

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Гуанідинійвмісний олігомер на основі аліфатичного олігоепоксиду – новосинтезована речовина з бактерицидною дією, тому перспективна як інгібітор мікробної корозії. Синтезовано олігомерний алкілзамісний гуанідинійбромід та досліджено його протикорозійні властивості до сталі за наявності корозійно-агресивних сульфатвідновлювальних бактерій (СВБ). Порівняно ефективність нової сполуки з раніше дослідженими інгібіторами – ДПХ (четвертинна амонійна сполука на основі N-децилпіридиній хлориду) (КПІ, Україна) та Armohib CI-28 на основі діаміну етоксилату – Diamine Ethoxylate) (Akzonobel, Holland). Виявлено, що гуанідинієвий олігомер володіє біоцидними властивостями. З його внесенням значно пригнічується розвиток бактерій, а після закінчення терміну експозиції в середовищі виявлено лише десятки їх клітин. Швидкість корозії сталі за наявності СВБ без інгібіторів становила 0,15...0,35 mg/(cm²·h). З додаванням до культурального середовища ДПХ вона знижується до 0,032...0,047 mg/(cm²·h) (у 6,5–10,6 разів), а за наявності інгібітора Armohib CI-28 – до 0,027...0,039 mg/(cm²·h) (у 4,2–12,7 разів). Після додавання до середовища з бактеріями гуанідинієвого олігомера зменшується до 0,075...0,079 mg/(cm²·h) (у 2,5–2,7 разів). За результатами втрати маси сталевих зразків ступінь захисту металу від мікробної корозії за наявності гуанідинієвого олігомера становить 60,15...63,17%. Отже, ця сполука на основі аліфатичного олігоепоксиду має біоцидні та протикорозійні властивості і перспективна для боротьби із мікробно індукованою корозією.

Ключові слова: інгібітори мікробної корозії, гуанідинійвмісний алкілзамісний олігомер, сульфатвідновлювальні бактерії.

Guanidinium-containing oligomer based on aliphatic oligoepoxide is a newly synthesized substance with known bactericidal action, which is prospective as an inhibitor of microbial corrosion. The aim of this work is to synthesize the oligomeric alkyl-substituted guanidinium bromide and to study its anticorrosive properties for steel in the presence of corrosive aggressive sulfate-reducing bacteria (SRB). The effectiveness of the new compound with previously studied inhibitors – DPH (quarter ammonium compound based on N-decylpyridinium chloride) (KPI, Ukraine) and Armohib CI-28 (based on Diamine Ethoxylate) (Akzonobel, Holland) is studied. The guanidinium oligomer has been shown to have biocidal properties. The introduction of the oligomer gives a significant inhibition of bacterial growth, after the end of the exposure period in the environment only dozens of cells are found. The corrosion rate of steel in the presence of SRB without the introduction of inhibitors is 0.15...0.35 mg/(cm²·h). The addition of DPH leads to a decrease in the corrosion rate of steel to 0.032...0.047 mg/(cm²·h) (6.5–10.6 times). The addition of Armohib CI-28 reduces the corrosion rate to 0.027... 0.039 mg/cm²·h (4.2–12.7 times), and the addition of the oligomer to the culture medium reduces the corrosion rate to 0.075...0.079 mg/(cm²·h) (2.5–2.7 times). According to the loss of mass of steel samples, the degree of the metal protection from microbial corrosion in the presence of guanidinium oligomer is 60.15...63.17%.

So, the guanidine-containing oligomer based on aliphatic oligoepoxide has biocidal and anti-corrosion properties and is promising for use as a means of combating microbial induced corrosion.

Keywords: *microbial corrosion inhibitors, guanidine-containing alkyl-substituted oligomer, sulfate-reducing bacteria.*

Вступ. Сьогодні дослідники велику увагу приділяють мікробно індукованій корозії, яка ініціює пошкодження нафто- та газогонів, а також інших промислових об'єктів. Значну роль тут відіграють сульфатвідновлювальні бактерії (СВБ), які безпосередньо беруть участь у біоелектричному процесі на поверхні металів [1]. Щорічні втрати від мікробної корозії сягають від 3 до 6% ВВП країни. На боротьбу з нею витрачають мільярди доларів, в т.ч. мільйони – на інгібітори-біоциди [2]. Для захисту промислових матеріалів найчастіше використовують органічні хімічні інгібітори. Проте вони токсичні, небезпечні для довкілля, зокрема, для здоров'я людей. Ідеальний та найпростіший метод послабити шкідливий вплив хімічних речовин – розробити нові інгібітори корозії, які завдають мінімальної шкоди навколишньому середовищу, ефективніші, нетоксичні і економічно вигідні для захисту промислових об'єктів [3].

Серед органічних інгібіторів особливо зацікавлює гуанідин та його похідні – бігуанідини, сульфогуанідин, триазіногуанідин та поліфосфорне похідне [4–10]. Олігомерні його похідні практично не вивчали, але вони проти з органічних, менш токсичні. Гуанідинийвмісний олігомер на основі аліфатичного олігоепоксиду – новосинтезована речовина з бактерицидною дією. Тому перспективний як інгібітор для мікробної корозії.

Матеріали і методи досліджень. Отримання гуанідинийвмісного олігомера на основі аліфатичного олігоепоксиду. До 32,0 g (0,1 mol) епоксидного олігомера DEG-1 у 70%-му розчині в етанолі за постійного перемішування швидко додавали 11,9 g (0,2 mol) спиртового розчину гуанідину, одержаного безпосередньо перед реакцією. Для цього 19,0 g (0,2 mol) солянокислого гуанідину в 50%-му розчині в етанолі обробляли 8,0 g (0,2 mol) гідроксидом натрію (50% розчин в етанолі). Хлорид натрію відокремлювали фільтруванням. Синтезували олігоетер при 50...60°C упродовж 2...3 h з подальшим обробленням 7,3 g (0,2 mol) реакційної маси алкілбромідом C₉H₁₉Br. Утворений продукт виділяли з реакційної суміші переосадженням у діетиловий етер, після чого сушили за кімнатної температури у вакуумі до постійної маси. Вихід 45,6 g (93%).

ІЧ-спектри новосинтезованих олігомерів з Фур'є-перетворенням знімали приладом "TENSOR 37" у таблетках KBr у спектральній області 6000...400 cm⁻¹, а ¹H ЯМР (протонний ядерний магнетний резонанс) спектри – на приладі "Varian VXR-400 MHz" у дейтерованому хлороформі CDCl₃.

Для вивчення протикорозійних властивостей новосинтезованого гуанідинийвмісного олігомера із аліфатичним замісником C₉H₁₉Br використовували корозійно-агресивні штами СВБ *Desulfovibrio* sp. 10., *D. desulfuricans* DSM642, *D. vulgaris* DSM644, що зберігаються в Українській колекції мікроорганізмів Інституту мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України. СВБ вирощували в середовищі Постгейта "В" упродовж 14 days при 28 ± 2°C.

Для порівняння ефективності синтезованої сполуки вживали такі інгібітори: ДПХ (четвертинна амонійна сполука на основі N-децилпіридиній хлориду) (КПІ, Україна) та Armohib CI-28 (на основі діаміну етоксилату – Diamine Ethoxylate) (Akzonobel, Holland). Для цього застосовували флакони об'ємом 50 ml, куди занурювали підвішені на волосині заздалегідь оброблені зразки маловуглецевої трубопровідної сталі марки ВСтЗсп розміром 5,0×1,5×0,1 cm. Флакони заповнювали стерильним середовищем Постгейта "В" із 1 g/l ДПХ; 5 ml/l Armohib CI-28;

5 г/л гуанідинійвмісного олігомера, яке інокулювали відповідними культурами СВБ з титром $2,7 \times 10^8$ К/мл. Контрольним слугувало середовище Постгейта "В" зі зразками сталі, інокульоване культурами СВБ. Флакони культивували 30 days при 28°C у термостаті. Кількість бактерій (тобто їх титр) визначали методом десятикратних розведень [1]. Ефективність дії інгібіторів оцінювали за зміною титру бактерій, швидкістю корозії, коефіцієнтом інгібування та ступенем захисту металу (Z) [11] за формулою

$$K = \Delta P / S \cdot t,$$

де K – швидкість корозії, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$; ΔP – втрата маси зразка, mg ; S – його площа, cm^2 ; t – тривалість експерименту. Коефіцієнт інгібування

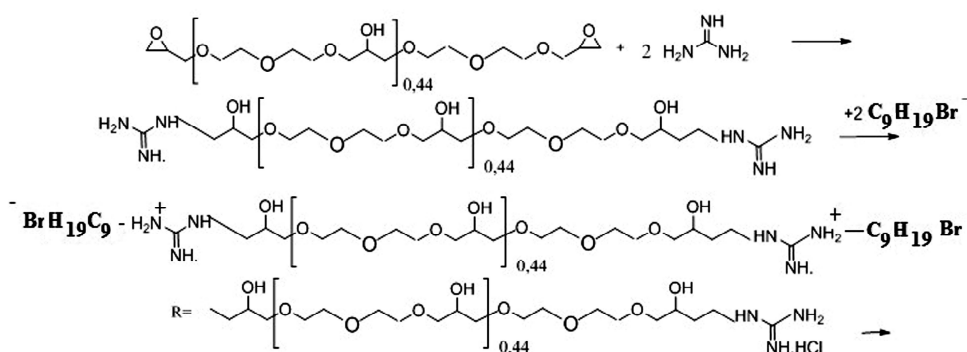
$$\gamma = \frac{W_0}{W_{\text{inh}}},$$

де W_0 , W_{inh} – швидкість корозії сталевго зразка у середовищі без інгібітора та з інгібітором, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$. Ступінь захисту металу від корозії

$$Z = 100(1 - 1/\gamma).$$

Досліджували за трикратного повторювання та підраховували середньоквадратичне відхилення $M \pm n$. Обробляли дані, використовуючи пакет програм Excel 2016 (MS Office) та Origin 8.5 (MS Office).

Результати досліджень та їх обговорення. Схема отримання гуанідинійвмісного олігоетера така:



В ІЧ-спектрі отриманого продукту в межах $3200 \dots 3550 \text{ cm}^{-1}$ є смуги поглинання валентних коливань $-\text{OH}$ та $-\text{NH}$ груп. Присутність $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ та $-\text{CH}_3$ груп підтверджують смуги поглинання 2869 ; 2926 і 2964 cm^{-1} у спектрах, які відповідають валентним коливанням цих груп, смуги деформаційних коливань цих зв'язків знаходяться в інтервалі частот 1460 cm^{-1} . Смуго поглинання валентних коливань $-\text{C}=\text{N}$ гуанідинових фрагментів спостерігали за частот 1640 cm^{-1} , яка перекривала смугу деформаційних коливань $-\text{NH}$ груп. В інтервалі частот $1450 \dots 1650 \text{ cm}^{-1}$ знаходяться смуги поглинання $-\text{C}=\text{C}-$ зв'язків бензольного кільця. Смуго поглинання в діапазоні $1100 \dots 1300 \text{ cm}^{-1}$ вказували на коливання $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ зв'язків етер-

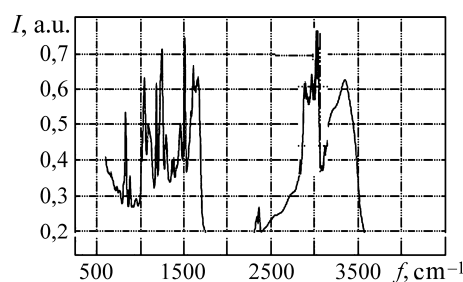


Рис. 1. ІЧ-спектр алкілзамісного гуанідинієвого олігомера C_9H_{19} .

Fig. 1. IR-spectrum of alkyl-substituted guanidinium oligomer C_9H_{19} .

них груп. Порівняно з вихідними реагентами зникають смуги поглинання епоксидних груп на межі частот 920 cm^{-1} (рис. 1).

Будову олігомера підтверджували методом ^1H ЯМР спектроскопії. В ^1H ЯМР спектрі алкілзамісного гуанідинієвмісного олігомера присутні сигнали протонів при 1,72 ppm (триплет, 3H, $-\text{CH}_3$), 2,73 ppm $-\text{NH}$ ($\text{NH}-\text{CH}_2$), 2,58 ppm $-\text{CH}_2$ (CH_2CHOH), 3,58 ppm $-\text{OH}$ ($\text{CH}-\text{OH}$), 3,96 ppm $-\text{CH}$ ($\text{CH}-\text{OH}$), 6,8 і 7,2 ppm $-\text{CH}$ бензольного кільця, 8,4 і 8,6 ppm $-\text{NH}$ (NH_2 групи).

Отриманий алкілзамісний гуанідинієвмісний олігомер – в'язка рідина світло-жовтого кольору, розчинна у воді, етанолі, метанолі, метилетилкетоні, диметилформаміді, диметилсульфоксиді, диметилацетаміді та нерозчинна у діетиловому етері, гексані та ацетоні. Це поліфункціональна сполука з гідрофобним ароматичним складником, алкільним замісником, яка містить гідроксильні групи та гуанідинієві фрагменти.

Встановили, що після експозиції без інгібіторів СВБ активно розвивались, зокрема, їх кількість становила $4,0 \cdot 10^7 \dots 1,0 \cdot 10^8$ cells/ml (табл. 1). З додаванням до культурального середовища 5 g/l інгібітора Armohib CI-28 бактерицидна дія до досліджених штамів СВБ не проявлялася, кількість бактерій штамів *D. vulgaris* DSM644 та *D. desulfuricans* DSM642 знизилась лише на порядок, а *Desulfovibrio* sp. 10 залишилась на рівні $1,0 \cdot 10^7$. З додаванням до нього інгібітора ДПХ розвиток клітин штамів *Desulfovibrio* sp. 10 та *D. vulgaris* DSM644 повністю пригнічувався, за винятком штаму *D. desulfuricans* DSM642. Гуанідиній, як і ДПХ, гальмував розвиток СВБ: після експозиції в середовищі фіксували лише десятки їх клітин. Отже, ДПХ та синтезований гуанідинієвмісний олігомер проявили бактерицидну дію до корозійно-агресивних штамів СВБ.

Таблиця 1. Зміни кількості СВБ за культивування з інгібіторами

| Культура СВБ | Контроль | ДПХ | Armohib CI-28 | Гуанідинієвмісний олігомер |
|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| | без інгібіторів | 1 g/l | 5 ml/l | 5 g/l |
| <i>Desulfovibrio</i> sp. 10 | $4,0 \cdot 10^7$ | 0 | $1,0 \cdot 10^7$ | $1,0 \cdot 10^1$ |
| <i>D. desulfuricans</i> DSM642 | $8,2 \cdot 10^7$ | $0,66 \cdot 10^1$ | $3,37 \cdot 10^6$ | $4,0 \cdot 10^1$ |
| <i>D. vulgaris</i> DSM644 | $1,0 \cdot 10^8$ | 0 | $3,7 \cdot 10^7$ | $4,0 \cdot 10^1$ |

У різних варіантах дослідження після експозиції поверхні зразки суттєво відрізнялись. За наявності на ній СВБ утворювались сульфідні заліза та бугра, що свідчило про початок пітингової корозії. Поверхня металу після експозиції бактерій з інгібіторами не змінювалась, лише на тій, що експонувалась за використання гуанідинієвмісного олігомера, зафіксували незначну кількість сульфиду (рис. 2).

Швидкість корозії сталі за наявності СВБ (без інгібіторів) досить висока і становить $0,197 \dots 0,355\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ (табл. 2). Після додавання інгібітора ДПХ до бактеріального середовища за наявності штамів *Desulfovibrio* sp. 10 та *D. desulfuricans* DSM642 вона знижувалась до $0,032 \dots 0,048\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ (у 6,5 та 7,4 разів), а за наявності штаму *D. desulfuricans* DSM644 – у 10,5 рази. З додаванням інгібітора Armohib CI-28 за наявності штамів *Desulfovibrio* sp. 10 та *D. desulfuricans* DSM642 швидкість корозії знижувалась до $0,27 \dots 0,039\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, що менше в 4,1–4,9 разів, але за присутності штаму *D. vulgaris* DSM644 зменшувалась в 12,7 рази. З додаванням до культурального середовища гуанідинієвмісного олігомера швидкість корозії знижувалась у 2,5–2,7 рази для досліджуваних штамів СВБ.

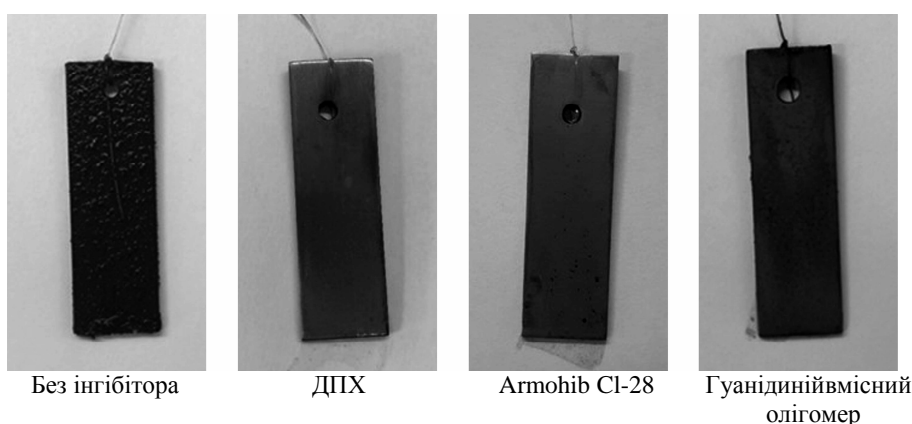


Рис. 2. Зовнішній вигляд зразків сталі без інгібіторів та з ними.

Fig. 2. Appearance of steel samples without and with inhibitors.

Таблиця 2. Швидкість корозії сталі Ст3 за дії інгібіторів

| Культура СВБ | Конт-роль | ДПХ | Конт-роль | Armohib CI-28 | Конт-роль | Гуанідинійвмісний олігомер |
|--------------------------------|----------------|------------|----------------|---------------|----------------|----------------------------|
| | без інгібітора | 1 g/l | без інгібітора | 5 ml/l | без інгібітора | 5 g/l |
| <i>Desulfovibrio</i> sp. 10 | 0,304±0,1 | 0,047±0,03 | 0,149±0,09 | 0,036±0,02 | 0,197±0,1 | 0,076±0,06 |
| <i>D. desulfuricans</i> DSM642 | 0,338±0,2 | 0,032±0,02 | 0,196±0,1 | 0,0399±0,03 | 0,189±0,1 | 0,075±0,07 |
| <i>D. vulgaris</i> DSM644 | 0,355±0,3 | 0,048±0,05 | 0,344±0,24 | 0,027±0,008 | 0,214±0,2 | 0,079±0,01 |

За втратою маси зразків ступінь захисту металу від мікробної корозії за наявності інгібітора ДПХ становив 84,54...90,46%, а у присутності Armohib CI-28 – 75,96...92%. Гуанідинієвий олігомер порівняно з ними мав нижчий ступінь захисту металу (60,15...63,17%) (табл. 3).

Таблиця 3. Ступінь захисту металу (Z) за дії інгібіторів, %

| Культура СВБ | ДПХ | Armohib CI-28 | Гуанідинійвмісний олігомер |
|--------------------------------|--------------|---------------|----------------------------|
| | 1 g/l | 5 ml/l | 5 g/l |
| <i>Desulfovibrio</i> sp. 10 | 84,54 ± 4,5 | 75,96 ± 5,6 | 61,36 ± 3,8 |
| <i>D. desulfuricans</i> DSM642 | 90,46 ± 5,25 | 79,64 ± 4,1 | 60,15 ± 3,2 |
| <i>D. vulgaris</i> DSM644 | 86,59 ± 4,9 | 92,0 ± 5,7 | 63,17 ± 3,9 |

Обговорення результатів. Гуанідинійвмісні олігомери – малодосліджений клас органічних сполук з бактерицидними властивостями. Такі олігомери на основі аліфатичного олігоепоксиду мають антимікробні властивості [8], які суттєво залежать від довжини їх алкільного радикала: зі збільшенням його довжини зростає діаметр зони затримання росту СВБ – бактерій-деструкторів захисних покриттів

газогонів. Розвиток ґрунтових бактерій *Rhodococcus erythropolis* 102 і *Bacillus subtilis* 138 суттєво пригнічується за концентрації олігомера 1...3%. Розмір зон затримання їх росту від $20 \pm 0,32$ до $40 \pm 0,43$ mm. Новосинтезований олігомер поєднує як біоцидні властивості, так і здатний гальмувати корозію на металах, спричинену СВБ. За антимікробними та протикорозійними властивостями він переважає промислові інгібітори ДПХ та Armohib CI-28 [9]. Його біоцидна дія така ж, як і ДПХ. Ступінь захисту металу від корозії в присутності СВБ нижчий, ніж інгібіторів ДПХ та Armohib CI-28, але за концентрації 5 г/л становить 60,15...63,17%.

ВИСНОВКИ

Синтезовано олігомерний алкілзамісний гуанідинійбромід та досліджено його протикорозійні властивості до сталі за наявності СВБ. Порівняно його ефективність з інгібіторами ДПХ та Armohib CI-28. З внесення до середовища з бактеріями СВБ гуанідинійвмісного олігомера швидкість корозії сталі значно знижувалася. Олігомерний алкілзамісний гуанідинійбромід на основі аліфатичного олігоепоксиду має біоцидні та протикорозійні властивості і перспективний для боротьби з мікробно індукованою корозією.

1. *Мікробна корозія підземних споруд* / К. І. Андреюк, І. П. Козлова, Ж. П. Коптева, А. І. Піляшенко-Новохатний, В. В. Заніна, Л. М. Пуріш. – К.: Наук. думка, 2005. – 258 с.
2. *Bhola S. M., Abbas F. M., and Bhola R.* Neem extract as an inhibitor for biocorrosion influenced by sulfate reducing bacteria: A preliminary investigation // *Eng. Failure Analysis*. – 2014. – **36**. – P. 92–103.
3. *Purish L. M., Abdulina D. R., and Iutynska G. O.* Inhibitors of corrosion induced by sulfate-reducing bacteria // *Mikrobiol. Z.* – 2021. – **83**, № 6. – P. 95–109. DOI:10.15407/mikrobiolj83.06.095
4. *Hassan H., Eldesoky A., and Zordok W.* Sulfa guanidine azo derivatives as environmentally – friendly corrosion inhibitors for nickel in HCl solution: theoretical and experimental study // *Int. J. of Sci. & Eng. Res.* – 2014. – **5**, № 5. – P. 637–650.
5. *Khaled K. F.* New synthesized guanidine derivative as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic solutions // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – **3**, № 4. – P. 462–475.
6. *Khaled K. F.* Guanidine derivative as a new corrosion inhibitor for copper in 3% NaCl solution // *Mat. Chem. and Phys.* – 2008. – **112**, № 1. – P. 104–111.
7. *Polyphosphate derivatives of guanidine and urea copolymer: Inhibiting corrosion effect of armco iron in acid solution and antibacterial activity* / M. Lebrini, F. Bentissb, N. Chihibc, C. Jama, and J. Hornez // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**, № 10. – P. 2914–2918.
8. *Maitra A., Singh G., and Bijoy B.* Study of corrosion inhibitor/stimulator characteristics of guanidine derivatives // *British Corr. J.* – 1983. – **18**, № 3. – P. 152–155.
9. *Obraztsov V. B., Rubl'ova E. D., and Amirulloeva N. V.* Influence of zinc ions on the inhibiting properties of polyhexamethylene guanidine derivatives // *Materials Science.* – 2013. – **49**, № 3. – P. 326–333.
10. *Вортман М. Я., Письменна Ю. Б., Чусько А. І.* Фунгіцидна та бактерицидна активність алкілзамісних гуанідинійвмісних олігомерів // *Mikrobiol. Z.* – 2020. – **82**, № 6. – С. 54–63.
11. *Пуріш Л. М., Козлова І. А., Погребова І. С.* Эффективность защитного действия ингибиторов коррозии стали в присутствии сульфатредуцирующих бактерий // *Практика противокоррозионной защиты.* – 2013. – **67**, № 1. – С. 18–24.

Одержано 10.05.2022