

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ІМЕНІ Л.М.ЛІТВІНЕНКА

На правах рукопису

ПОПОВ Віктор Володимирович

ВІПЛИВ БУДОВИ ЧЕТВЕРТИННИХ СПОЛУК АМІНІВ, В ТОМУ ЧИСЛІ
КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ОСНОВ, НА ЇХ ПРОТИКОРОЗІЙНУ АКТИВНІСТЬ

02.00.03 - "Органічна хімія"

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка Академії наук України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Скрипник Ю.Г.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Савьолова В.А.;
доктор технічних наук, професор Бабей Ю.І.

Провідна установа: Краматорський індустріальний інститут.

Захист відбудеться " 12 " січня 1993 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 016.21.01 в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка Академії наук України за адресою: 340114, Донецьк, вул. Р.Луксембург, 70.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка АН України.

Автореферат розісланий 10 грудня 1992 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

Шендрик О.М.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00825749 (Z)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН УРСР

I. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність проблем.

Проблема протикорозійного захисту металів у нинішній час надзвичайно актуальна. Так, щорічний збиток металу по країнах СНД складає приблизно 15-20 млн. тон /10-15 % всього виробленого чорного металу/. Тільки прямі збитки від корозії оцінено в 14-15 млрд. карб. на рік. Непрямі збитки, котрі пов'язані з аваріями з корозійних причин та супроводжуються забрудненням навколишнього середовища, набагато перевищують прямі збитки.

Одним із найбільше простих та економічно ефективних засобів протикорозійного захисту є застосування інгібіторів корозії. Незважаючи на велику кількість речовин, що досліджуються як інгібітори корозії, багато в механізмі їх дії залишається нев'ясненим. Запити практики потребують таких теоретичних узагальнень та досліджень, котрі дозволили б вести ціленаправлений пошук інгібіторів, прогнозувати наявність інгібіторних властивостей у ще мало вивчених сполук.

Найважливішим аспектом у теорії та практиці розробки інгібіторів корозії металів є дослідження впливу хімічної будови сполук на їх протикорозійні властивості, а також створення наукових основ добору сумішних композицій комплексної дії.

Особливо перспективним напрямком є створення ефективних інгібіторів корозії на основі використання відходів та продуктів і напівпродуктів, які не знаходять широкого застосування, кожсохімічних та хімічних виробництв - істотних джерел в забрудненні навколишнього середовища.

Мета роботи.

Мета роботи полягає в з'ясуванні основних закономірностей інгібування корозійного процесу четвертинними сполуками амінів на базі дослідження впливу їх хімічної будови на протикорозійну активність. Практичним досягненням роботи є направлений синтез інгібіторів корозії. Для реалізації цієї мети були поставлені наступні задачі:

- синтезувати розширений ряд азинієвих похідних;
- дослідити вплив хімічної будови синтезованих сполук на інгібіторну активність у кислих середовищах;
- з'ясувати основні закономірності інгібування кислотної

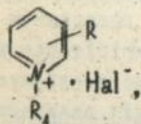
корозії сталі та інгібіторної здатності похідних піридину в залежності від їх будови;

- оцінити внесок в інгібування кислотної корозії сталі донорно-акцепторного, електростатичного та блокованого ефектів;

- на базі проведених досліджень запропонувати нові високо-ефективні інгібітори корозії.

Об'єкти дослідження.

За об'єкти дослідження були взяті четвертинні сполуки амінів загальної формули:



де $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$;

$R_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, n = 0, 1, \dots, 16$;

$\text{Hal}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$;

а також вузькі фракції кам'яновугільних азотистих основ.

Вибір об'єктів дослідження був обумовлений перспективністю виробництва ефективних інгібіторів корозії на основі кам'яновугільних азотовмісних гетероциклічних сполук.

Наукова новизна.

Досліджені особливості впливу хімічної будови розширеного ряду четвертинних сполук амінів на інгібування корозії сталі в кислому середовищі. Кількісно описаний процес інгібування корозії за допомогою двопараметрового рівняння лінійної регресії. При цьому оцінено внесок індукційної та стеричної складових в інгібування корозійного процесу. Для поширеного ряду *N*-алкілпіридинієвих солей за допомогою теоретичних розрахунків отримані та співставлені з експериментальними даними з інгібіторної активності електронні, структурні та термохімічні характеристики їх катіонів. Результати розрахунків притягнені до з'ясування механізму інгібування корозії *N*-алкілпіридинієвими солями.

Практична цінність роботи.

Розроблені та запропоновані комплексні інгібітори корозії Д-20 і Д-21 на основі продуктів коксохімії - вузьких фракцій кам'яновугільних азотистих сполук та відходів виробництва алкілбромідів фракції $\text{C}_7\text{-C}_9$. Підготовлено та затверджено нормативно-технічну документацію на виробництво дослідної партії інгібітора Д-20 /технічні умови та технологічний регламент/. На основі про-

мислововироблених хлорвінілових емалей розроблені інгібовані полімерні покриття, в тому числі і для захисту від корозії металевого обладнання на міжопераційний період.

Структура дисертації.

Дисертаційну роботу викладено на 156 сторінках машинописного тексту. Робота складається зі вступу, чотирьох глав, п'яти додатків, списку літератури, що містить 154 посилання на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів, 10 малюнків, 17 таблиць.

У вступі розкрито актуальність та важливість питань, що становлять предмет дослідження, коротко викладено зміст роботи, наведено перелік основних наукових положень, які захищає автор.

У першій главі подано аналіз закономірностей кислотної корозії сталі, її захисту за допомогою інгібіторів, механізму захисної дії інгібіторами. Проаналізовані існуючі літературні дані з впливу хімічної будови азотовмістних гетероциклічних сполук на їх інгібіторну активність. Обгрунтовано доцільність розробки ефективних інгібіторів корозії комплексної дії. Поставлено мету та задачі дослідження.

У другій главі приведено характеристики матеріалів та середовищ, обгрунтовано вибір об'єктів дослідження, описано методи синтезів, методи аналізу синтезованих сполук, а також методи корозійних досліджень у різних агресивних середовищах. Коротко описано математичні засоби обробки результатів з протикорозійної активності сполук.

Третя та четверта глави містять результати власних досліджень впливу хімічної будови четвертинних сполук амінів на їх інгібіторну активність у кислих середовищах. На основі проведених досліджень та отриманих закономірностей обгрунтовано і описано направлений синтез нових ефективних інгібіторів корозії та інгібованих лакофарбових покриттів.

Апробація роботи.

Основні результати роботи викладені та обговорені на У Республіканській конференції "Корозія металів під напруженням та методи захисту" /м.Львів, 1989 р./, Міжнародному симпозіумі "Структура, властивості та реакційна здатність вугілля" /м.Глівіце, Польща, 1989 р./, Всесоюзній конференції "Проблеми корозії та захисту металів і конструкцій в морському середовищі" /м.Владивосток, 1991 р./.

Публікації.

Основний зміст дисертаційної роботи віддзеркалено в п'яти статтях та дев'яти тезах доповідей на конференціях і симпозиумах.

На захист дисертаційної роботи виносяться наступні основні положення:

1. Реакційними центрами в четвертинних солях піридинів в умовах кислотної корозії є 2-, 4- та 6-положення гетероядра. Інгибування здійснюється за рахунок утворення адсорбційного зв'язку "2-, 4-, 6-атоми вуглець піридинієвого кільця - метал".

2. Електронодонорні N-алкільні замісники з числом вуглецевих атомів 8-12 надають піридину високу протикорозійну активність. Галогенід-аніони підсилюють захисну дію катіонів піридинів.

3. Внесок стеричної окладавчої N-алкільних замісників приблизно в 1.5 рази перебільшує внесок їх індукційної окладавчої в інгибування сірчанокислотної корозії сталі N-алкілпіридинами.

2. ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

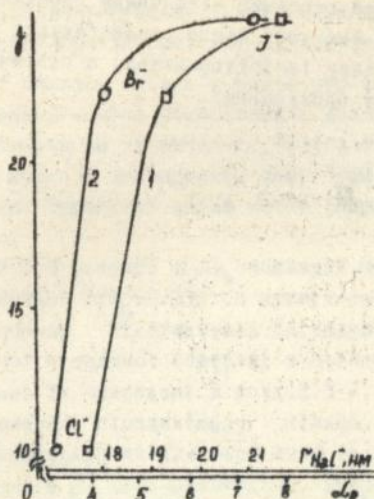
2.1. Вплив протіону та замісників азинієвих похідних на інгибування корозії.

З метою з'ясування впливу хімічної будови четвертинних сполук амінів на їх протикорозійну активність були синтезовані галогеніди N-алкілпіридинів та N-алкілхінолінів.

Вплив галогенід-аніонів на процес гальмування корозії оцінювали зміненнями коефіцієнту захисної дії солей f в залежності від типу аніона, схарактеризованого електронною поляризованістю ϵ_e та радіусом аніона r_{Hal} . Залежності f від ϵ_e та r_{Hal} подані на мал. 2.1.

При постійних умовах протікання корозійного процесу та ідентичності хімічної будови азинієвих катіонів ступінь протикорозійної активності збільшується в ряду Cl^- , Br^- , I^- , досягаючи максимальних значень у солей, протіоном яких є йод. За здатності гальмувати корозійний процес броміди незначно поступаються йодидам. Посилення інгибування в присутності галогенід-аніонів пояснюється з позицій подвійного електричного шару, який враховує специфічну адсорбцію аніону. На поверхні металу утворюється

моношар азимієвих катіонів, що має добру адсорбційну здатність, але недостатню екрануючу дію. З цим підшаром взаємодіє протіоні, котрі мають недостатню адсорбційну здатність по відношенню до металевої поверхні.



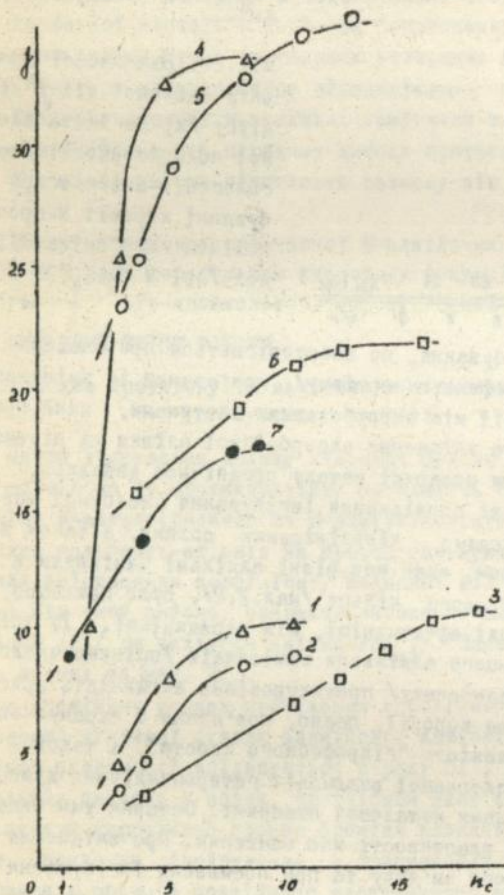
Мал. 2.1. Залежності коефіцієнту захисної дії f від радіуса /крива I/ та електронної поляризованості /крива 2/ галогенід-аніонів при інгібуванні корозії M-пропілхіноліній галогенідами / $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, I M H_2SO_4 , 30 °C, Ст 20/.

Зріст інгібування, що спостерігається при введенні галогенідних іонів /ефект синергізму/, пов'язаний із зміненням характеру взаємодії між адсорбованими частинами, який призводить до значного зміцнення адсорбційної плівки та підвищення ступеня покриття поверхні металу органічною добавкою.

В результаті дослідження інгібування кислотної корозії M-алкілпіридинієвими, хінолінієвими солями, а також M-амілпіридиній йодидом, який має різні алкільні замісники в 2-положенні піридинієвого кільця /мал. 2.2/, було показано, що хінолінієві солі ефективніші, ніж піридинієві. Із збільшенням довжини ланцюга алкільних замісників /оцінена числом атомів вуглецю в заміснику/ протикорозійна активність зростає.

Інгібування корозії, певно, пов'язане з екрануючою дією, обумовленою наявністю "гідрофобного хвоста", а також - з посиленням π -електронної взаємодії гетероциклічних кілець з позитивними зарядами металевої поверхні. Остання тим вища, чим більші донорні властивості має замісник. Про зміцнення такої електростатичної зв'язку та про посилення інгібування свідчать лінійні ділянки кривих залежностей, представлених на мал. 2.2. Зріст коефіцієнту гальмування корозії солями, що мають

замісники з числом вуглецевих атомів більше ніж 4, пов'язаний з екрануючою дією і може бути описаний стеричними характеристиками замісників. Електронні фактори, певно, забезпечують зміцнення електростатичного зв'язку інгібітор-метал, а стеричні - подають екрануючу дію /ефект блокування/.



Мал.2.2. Вплив довжини ланцюга N-алкільного замісника n_c піридинієвих /криві 1-3 - відповідні йодидам, бромідам, хлоридам/, хінолінієвих /криві 4-6 відповідні йодидам, бромідам, хлоридам/ солей, та довжини ланцюга алкільного замісника N-аміл-2-алкілпіридиній Йодиду

на коефіцієнт захисної дії сполук f / I M H₂SO₄, 30 °C, Ст 20, C_{солі} = 5 · 10⁻³ моль/л/.

2.2. Застосування методу кореляційного аналізу для прогнозування протикорозійної активності алкілпіридинієвих солей.

У випадку сполук з одним реакційним центром захисна дія їх в значній мірі обумовлена комплексним впливом /індукційним, резонансним та стеричним/. Внесок кожного впливу в інгібування корозійного процесу може бути оцінений відповідною константою. Загальний вплив можна розглядати як суму його складових.

В 1 М розчині H_2SO_4 молекули піридину практично повністю протоновані / $pK_a = 5,23$ /. В присутності піридинієвих катіонів інгібування відбувається за рахунок взаємодії негативно зарядженої металевої поверхні з позитивними зарядами /чисельні значення їх приведені в розд. 2.3 /, локалізованими у 2-, 4- та 6-положеннях піридинієвого кільця. Стеричний вплив N-алкільного замісника виявляється лише на реакційні центри, які локалізовані в 2- та 6-положеннях. Стеричний вплив замісника на 4-положення відбувається, певно, через індукційний та мезомерний ефекти.

З метою кількісного описування процесу інгібування кислотної корозії сталі та встановлення закономірностей між захисною здатністю піридинієвих солей та електронними і стеричними характеристиками N-алкільних замісників була вивчена протикорозійна активність N-алкілпіридиній хлоридів /1 М H_2SO_4 , 30 °C, $C_{\text{солі}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л/. Кількісну оцінку проводили, використовуючи рівняння:

$$I_{gj} = I_{gj_0} + \rho \sum \sigma^* + \delta E_N \quad /2.1/$$

де f - коефіцієнт захисної дії інгібітора; $\sum \sigma^*$ та E_N /чисельно рівна E_S^0 - відповідно індукційні та стеричні константи замісників, ρ та δ - відповідні коефіцієнти "чутливості".

Результати регресійного аналізу за рівнянням 2.1 представлені в таблиці 2.1. Для коректного співставлення внесків окремих параметрів дані обробляли також у нормованому масштабі.

Результати регресійного аналізу показують, що внесок в інгібування стеричної складової приблизно в 1.5 рази перевищує внесок індукційної складової N-алкільних замісників. При переході від замісників, що мають менш негативні значення σ^* , до замісників

Таблиця 2.1.

Результати регрестійного аналізу в рівняння 2.1.

Zg/f_0	ρ^*	σ	S_0	r
	Натуральний масштаб			
0.139 ± 0.056	-0.945 ± 0.081	0.430 ± 0.028	0.064	0.972
	Нормований масштаб			
0.139 ± 0.056	-0.407 ± 0.039	0.589 ± 0.031	0.233	0.972

кіл з більше негативними σ , певно, здійснюється зменшення фізичної адсорбції сполук, котра визначається електростатичним притяганням, та збільшення екрануючої здатності адсорбованих молекул, яке посилює їх захисні властивості.

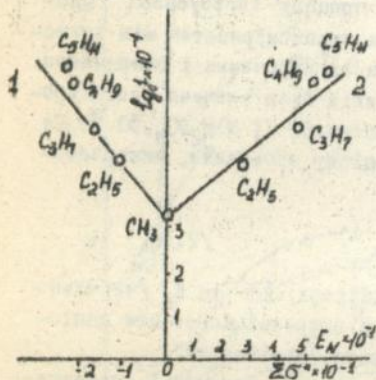
При обробці даних за однопараметровими рівняннями 2.2 та 2.3:

$$Zg/f = Zg/f_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* \quad /2.2/$$

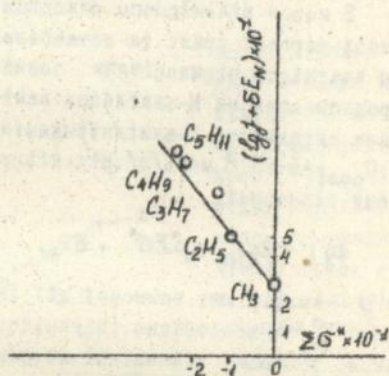
$$Zg/f = Zg/f_0 + \sigma E_N \quad /2.3/$$

отримані відповідно $\rho^* = -0.083 \pm 0.008$, $r = 0.98$; $\sigma = 0.232 \pm 0.037$, $r = 0.96$. Залежність Zg/f від $\Sigma \sigma^*$ та E_N представлено на мал.2.3.

Обробка даних за двопараметровим рівнянням 2.1



Мал.2.3. Залежність коефіцієнту захисної дії Zg/f від електронних $\Sigma \sigma^*$, пряма 1/ та стеричних E_N , пряма 2/ характеристик N-алкільних заміників піридину.



Мал.2.4. Залежність захисної здатності N-алкілпіридинієвих солей від електронних $\Sigma \sigma^*$ та стеричних E_N характеристик N-алкільних заміників піридину.

приводить до спільної лінійної кореляції між захисною здатністю солей та електронними і стеричними характеристиками замісників / мал.2.4/.

Таким чином, вирішувальна роль в гальмуванні кислотної корозії розглянутим рядом сполук належить блокуванню частини металевої поверхні адсорбованими речовинами.

2.3.Зв'язок структурних, електронних та термохімічних характеристик N-алкілпіридинієвих солей з інгібіторною активністю у кислих середовищах.

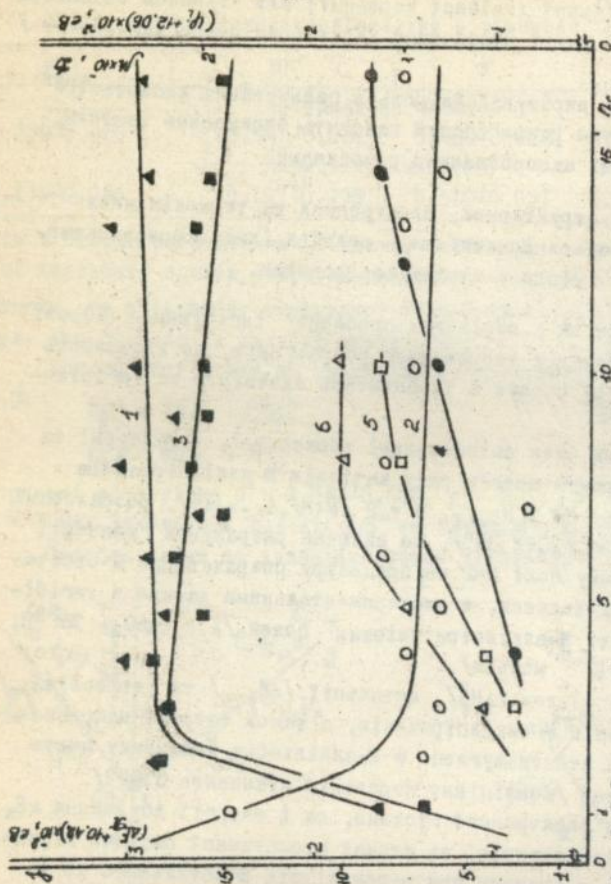
Істотний внесок у вирішення проблеми інгібування корозії може дати використання теоретичних розрахунків, що дозволяють зв'язати структуру сполук з їх захисною здатністю як інгібіторів.

З цієї метою були співставлені електронні, структурні та термохімічні характеристики ряду катіонів N-алкілпіридинію /R-NC₆H₅, де R = H, C_nH_{2n+1}, n = 0 /R=H/, I, ... I6/, розраховані за програмою МРМІ /QCPE 395/, що включає розрахунок геометрії молекул у силовому полі MM2 та процедуру розрахування σ -орбіталей у наближенні Хюккеля, з експериментальними даними з інгібіторної активності N-алкілпіридинієвих солей /I M H₂SO₄, 30 °C, Ст 20, C_{солі} = 5 · 10⁻³ моль/л/.

Залежності теплот / ΔH_f^0 /, ентальпії / $\Delta H_{утв}$ / та ентропії / $\Delta S_{утв}$ / утворення катіонів N-алкілпіридинію, а також енергії напруги / ΔE_{st} / від числа атомів вуглецю в N-алкільному заміснику мають лінійний характер /кофіцієнт кореляції становить 0.999/.

Підвищення електронної густини, як і енергії збурення ΔE_{st} катіонів N-алкілпіридинію, на атомах ароматичної системи піридинієвого кільця є значним при переході від N-метильного до N-етильного та N-пропильного замісникам /мал.2.5, крива 2/. З подальшим нарощуванням вуглецевого ланцюга замісників збільшення електронної густини σ -системи практично не спостерігається, так як індукційний ефект швидко "згасає" із збільшенням числа зв'язків між замісником та реакційною частиною /піридинієве кільце/ молекули.

Пониження потенціалу іонізації ψ_i , яке обумовлене наявністю N-метильної групи /мал.2.5, крива 1/, має приводити до підви-



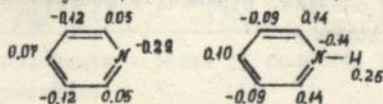
Мал. 2.5. Залежності потенціалів іонізації χ_i , енергії збудження ΔE та дипольних моментів μ (криві 1, 2 та 3 відповідно) катіонів N-алкілпіридинію від довжини ланцюга N-алкільних замісників m_c у співставленні з даними захисної здатності N-алкілпіридиній хлоридів, бромідів та йодидів /криві 4, 5, 6 відповідно/.

ження енергії зв'язку \mathcal{A} -комплекса "піридин-метал" та адсорбованості N-метилпіридинію на залізі. З переходом до N-етильного та наступних за ним замісників помітного росту χ_i не спостерігається і адсорбованість, як і енергія зв'язку, таких \mathcal{A} -комплексів залишається на рівні, характерному для комплексу "протонована форма піридину - метал". Значить посилення інгібування можна віднести за рахунок зростання ефекту адсорбційного блокування поверхні металу молекулами інгібітора /мал.2.5, криві 4-6/.

До цього ж висновку приводить аналіз диполь-дипольної взає-

модії в молекулах. Наявність N-метильного та N-етильного замісників обумовляє різке зростання дипольного моменту катіону /мал.2.5, крива 3/. Подальше зростання довжини вуглецевого ланцюга викликає тенденцію до зниження μ : відносний внесок піридинієвого кільця у векторну суму зарядів в молекулі знижується /"вуглецевоподібна молекула"/. При введенні в піридинієве кільце більше довголанцюгових алкільних замісників /C₂₀ та більше/ можна очікувати зниження μ з причини погіршення розчинності солей у водних розчинах електролітів внаслідок збільшення гідрофобності молекул та погіршення їх адсорбованості на поверхні металу.

Розраховані значення зарядів /а.о./ на атомах піридинієвого кільця свідчать про локалізацію позитивних зарядів на 2-, 4- та 6-вуглецевих атомах кільця гетероциклу:



Отже, реакційними центрами в умовах кислотної корозії можна вважати 2-, 4- та 6-положення піридинієвого кільця.

Таким чином, азотовмісні гетероцикли в умовах кислотної корозії можуть утримуватися на поверхні металу як за рахунок адсорбційного електростатичного зв'язку "2-, 4-, 6-вуглецеві атоми піридинієвого кільця - метал", так і внаслідок π -електронної взаємодії з паралельним поверхні металу розташуванням площини кільця.

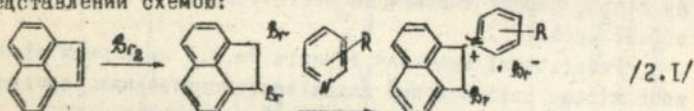
2.4. Направлений синтез та розробка ефективних інгібіторів корозії та інгібованих протикорозійних покриттів.

В результаті проведених досліджень впливу хімічної будови сполук на їх захисні властивості були модифіковані відомі інгібітори корозії, поширено спектр їх дії, а також синтезовані нові інгібітори корозії комплексної дії.

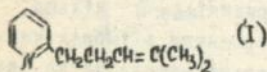
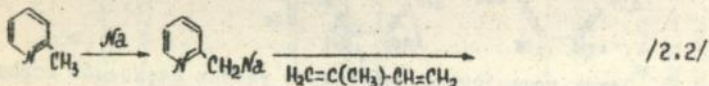
Показано, що введення до складу застосованих у промисловості інгібіторів сірчановодневої корозії Д-1 та Д-2 четвертинних солей піридинових основ призводить до підвищення захисних властивостей інгібіторів не тільки в середовищі сірководню /з 78 до 98 %/, але й забезпечує надійний захист металу в умовах сірчано-

кислотної корозії /ступень захисту становить 94-98 %/.

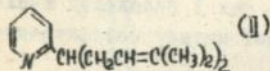
Дослідження процесу бромовання коксохімічного аценафтилену та реактивності його продукту - 1,2-дибромаценафтену показало перспективність використання аценафтилену для синтезу ефективних інгібіторів корозії та можливість застосування 1,2-дибромаценафтену як алкілувального агента в отриманні азинієвих похідних з високими протикорозійними властивостями. Синтез четвертинних солей піридину з застосуванням 1,2-дибромаценафтену представлений схемою:



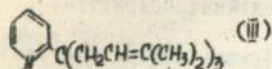
Показано також, що сполуки, отримані в результаті взаємодії метилпіридинів та ізопрену:



2-(4-метилпентен-3-іл)-піридин



2,8-диметил-5-(2-піридиніл)-нонадієн-2,7



2,8-диметил-5-(2-піридиніл)-5-(3-метилбутен-2-іл)-нонадієн-2,7

мають високу захисну здатність. Дані протикорозійної активності, отриманих як інгібітори корозії ополук, приведені в таблиці 2.2 у порівнянні з протикорозійною активністю відомих вітчизняних та імпорتنних інгібіторів /1 М Н₂SO₄, 30 °С, Ст 20, С_{інг}=1.0 г/л, С_{спол}=5·10⁻³ моль/л/.

Особливо перспективним напрямком при розробці ефективних інгібіторів корозії є використання виходів коксохімічних та хі-

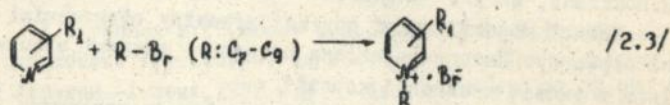
Таблиця 2.2.

Захисна ефективність інгібіторів корозії

№!	Інгібітор	Швидкість корозії K, г/(м ² ·год)	Коефіцієнт захисної дії δ	Ступень захисту ξ , %
1.	VIACO Д4590	2.09	6.6	85
2.	Інкор-3	1.49	9.3	89
3.	Ізохінолінова фракція	0.76	35	97
4.	1-Бром-2-М-2-метил-піридиніаценафтен бромід	0.47	80	99
5.	/I/	0.42	89	99
6.	/II/	0.56	70	98.5
7.	/III/	0.78	48	98

мічних виробництв - одних із основних забруднювачів навколишнього середовища.

Так, на основі відходів виробництва алкілбромідів фракції C₇-C₉ і фракцій легких та важких піридинових основ були відповідно синтезовані інгібітори Д-20 та Д-2І за схемов:



Дослідження протикорозійної активності синтезованих інгібіторів Д-20 та Д-2І в середовищі 1 М Н₂SO₄, Н₂S та компримованого коксового газу визначило наявність високих захисних властивостей інгібіторів у всіх середовищах /табл.2.3/, а також до-

Таблиця 2.3.

Захисна ефективність інгібіторів Д-20 та Д-2І / ξ , %/ у різних середовищах

Інгібітор!	1 М розчин Н ₂ SO ₄	Насичений розчин Н ₂ S/2.0 г/л	Компримований коксовий газ
Д-20	93 - 98	94	86 - 91
Д-2І	94 - 98	91	95

звoglio вибрати оптимальний засіб підготовки відходів виробництва алкілбромідів до синтезу.

Інгібітори Д-20 та Д-2І можуть бути застосовані для захисту від корозії металевого обладнання у різних галузях промисловості. На інгібітор Д-20 розроблено та затверджено технічні умови та технологічний регламент на виробництво дослідної партії інгібітора.

Поруч з захистом від корозії за допомогою інгібіторів застосовуються лакофарбові матеріали. Введення інгібіторів у лакофарбову продукцію - один із шляхів вдосконалення останньої з метою надання високих захисних властивостей.

Дослідження впливу добавок інгібіторів до складу лакофарбових матеріалів дозволило створити спеціальні протикорозійні покриття на основі хлорвінілових емалей /ХВ-ІІ4, ХВ-553М/, в тому числі і для захисту від корозії на міжопераційний період.

О С Н О В Н І В И С Н О В К И

1. Досліджені особливості впливу хімічної будови синтезованих азинієвих похідних на інгібування корозійного процесу в середовищі сірчаної кислоти.

2. Показано, що для направленого синтезу ефективних інгібіторів кислотної корозії сталі похідні хіноліну ефективніші ніж похідні піридину. Галогенід-аніони посилюють захисні властивості амінів в умовах кислотної корозії.

3. Інгібування кислотної корозії азинієвими похідними пов'язане як з електронними, так із стеричними характеристиками алкільних заміників. Електронні фактори обумовлюють зміцнення електростатичного зв'язку інгібітор-метал, а стеричні подають екрануючу дію у відношенні агресивних компонентів корозійного середовища.

4. Кількісно описаний процес інгібування кислотної корозії сталі за допомогою двопараметрового рівняння лінійної регресії, яке окремо враховує електронні та стеричні характеристики алкільних заміників. Показано, що внесок стеричної складової *N*-алкільних заміників в процес інгібування в 1.5 рази перевищує внесок їх індукційної складової.

5. В результаті теоретичних розрахунків за програмою MMPMI /QSPRE 395/ отримані та співставлені з експериментальними даними з інгібіторної активності *N*-алкільпіридинієвих солей електронні, структурні та термохімічні характеристики їх катіонів.

6. Досліджені продукти та процес бромовання-дегідробромовання аценафтилену. Показано можливість використання 1,2-дибромаценафтену як алкідуючого агенту у синтезах інгібіторів корозії.

7. Введення азинієвих похідних до інгібіторів сірчановодневої корозії не тільки підвищує їх захисні властивості в середовищі сірководню, але й робить здатним інгібітор значно гальмувати корозію в середовищі сірчаної кислоти.

8. На основі продуктів коксохімії синтезовані сполуки з високими протикорозійними властивостями. Показано перспективність отримання інгібіторів корозії на їх основі.

9. Розроблені комплексні інгібітори корозії Д-20 та Д-21 на основі продуктів коксохімії та відходів хімічних виробництв. Підготовлено та затверджено нормативно-технічну документацію на виробництво дослідної партії інгібітора Д-20 /технічні умови та технологічний регламент на виробництво інгібітора.

10. На основі хлорвінілових емалей розроблені інгібовані покриття для протикорозійного захисту, в тому числі і на міжопераційний період.

ПЕРЕЛІК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.

1. Скрипник Ю.Г., Попов В.В., Ляшук С.Н. К вопросу подбора и разработки эффективных ингибиторов коррозии металлов/ИнФОУ АН Украины.-Донецк, 1992.-16 с.-Деп. в ВИНТИ 27.02.92, № 594-892.

2. Попов В.В., Скрипник Ю.Г. Изучение влияния химического строения каменноугольных азотистых оснований на противокоррозионную активность в условиях кислотной коррозии/ИнФОУ АН Украины.-Донецк, 1991.-13 с.-Деп. в ВИНТИ 26.11.91, № 4421-891.

3. Скрипник Ю.Г., Попов В.В. Использование коксохимического аценафтилена для синтеза эффективных ингибиторов коррозии металлов/ИнФОУ АН Украины.-Донецк, 1992.-8 с.-Деп. в ВИНТИ 06.05.92, № 1477-892.

4. Васильева Н.В., Дорошенко Т.Ф., Попов В.В., Скрипник Ю.Г. Ингибиторы коррозии металлов на основе продуктов переработки каменного угля//Физико-химические свойства угля: Сб. научн. тр.-Киев: Наук. думка, 1992.-С.46-66.

5. Скакун С.А., Скрипник Ю.Г., Васильева Н.В., Попов В.В., Сафонова Л.В. Перспективы использования отходов производства

алкилбромидов для получения ингибиторов коррозии//Броморган. соед. и антипирены. Синтез, свойства, методы анал. и перспективы использ.: Сб. научн. тр. Крым. НПО "Йодобром". - Черкассы, 1991. - С. 55-62.

6. Скрипник Ю. Г., Васильева Н. В., Попов В. В., Дорошенко Т. Ф. Комплексные ингибиторы коррозии//Тез. докл. У Республиканской конференции "Коррозия металлов под напряжением и методы защиты" /г. Львов, 17-19 октября 1989 г./.-Львов: Б.и., 1989.-С. 275.

7. Попов В. В., Дорошенко Т. Ф. Новые ингибиторные композиции на основе производных азотсодержащих гетероциклических соединений//Тез. докл. I-й Всесоюзной научно-практической конференции молодых ученых-химиков /Донецк, 6-9 июня 1989 г./.-Донецк: Б.и., 1989.-С. 74.

8. Скрипник Ю. Г., Жовнирчук В. М., Дорошенко Т. Ф., Васильева Н. В., Попов В. В. О влиянии строения замещенных азинов на их ингибирующую активность//Тез. докл. II Всесоюзного совещания "Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии металлов" /Звенигород, 16-19 октября 1989 г./.-М.: Б.и., 1989.-С. 110.

9. Попов В. В. Новые прогрессивные средства защиты металлоконструкций и оборудования от коррозии//Тез. докл. III-й Всесоюзной научно-практической конференции молодых ученых-химиков/Донецк, 25-29 мая 1991 г./.-Донецк: Б.и., 1991.-С. 132.

10. Скрипник Ю. Г., Васильева Н. В., Попов В. В. Противокоррозионная защита металлов посредством ингибиторов на основе продуктов коксохимии//Тез. докл. Всесоюзной конференции "Проблемы коррозии и защиты металлов и конструкций в морской среде"/г. Владивосток, 18-20 сентября 1991 г./.-Владивосток: Б.и., 1991.-С. 153.

11. Skrupnik Yu. G., Vasilyeva N. V., Popov V. V., Doroshenko T. F. Coke and Coal Chemistry Products as the Corrosion Inhibitors of Metals//Int. Symp. "Structure, Properties and Reactivity of Coal" (Gliwice, October, 16-18, 1989). - Gliwice, Poland: Institute of Coal Chemistry, 1989. - P. 118.

12. Skrupnik Yu. G., Vasilyeva N. V., Popov V. V., Doroshenko T. F. Nitrogenous Bases from Coal and Their Uses//Int. Symp. "Structure, Properties and Reactivity of Coal" (Krakow, September, 21-23, 1992). - Gliwice, Poland: Institute of Coal Chemistry, 1992. - P. 70.

13. Скрипник Ю. Г., Дорошенко Т. Ф., Попов В. В., Васильева Н. В. Ингибиторы коррозии на основе каменноугольных оснований. Строе-

ние, эффективность, свойства, применение//Тез.докл. I Конгресса Всесоюзной ассоциации коррозионистов/ Москва, 6-11 сентября, 1992 г./.-М.: Б.и.,1992.-С.145-146.

14. Попов В.В., Ляшук С.Н., Васильева Н.В., Скрипник Ю.Г. Расчет термодинамических и электронных характеристик N-алкилпиридиниевых солей и его применение для интерпретации противокоррозионной активности//Тез.докл. XVI Украинской конференции по органической химии /г.Тернополь, 29 сентября - 1 октября, 1992 г./.-Тернополь: Б.и.,1992.-С.309.



Підп. по друку 2.12.92. Формат 60x84/16 Пал.розмножит.апаратів
Офс. друк. Ум. друк. арк. 1,0. Заказ 984. Тираж 100 екз. Безплатно.
340048, м. Донецьк, вул. Університетська, 77.
Р-т ІЕП АН України

AB 26.719

AB 26.719