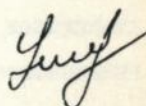


На правах рукопису

УШАКОВ ВІКТОР ГРИГОРОВИЧ



**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ
МОНО- І БІЦИКЛІЧНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ НА
АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ
ПАРАМЕТРИ КОРОЗІЇ СТАЛІ В КИСЛИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

Спеціальність 05.17.14 - хімічний опір матеріалів
та захист від корозії

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Одеса - 1995

04.9.019:60.19
6.018

46 33.926

Дисертацією є рукопис
Робота виконана на кафедрі *технічних наук* *ЛННБ України ім. В. Стефаніка*
матеріалів Чернігівського технічного університету *ЛННБ України ім. В. Стефаніка*



00761623 (P)

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Валентина Георгіївна Старчак

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Кострицький Анатолій Ігорович
кандидат технічних наук, доцент
Степуренко Юрій Вікторович

Провідна організація Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів

Захист відбудеться "30" листопада 1995 р. о 10³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 05.16.04 у Одеській державній академії харчових технологій за адресою: 270039 м. Одеса, вул. Канатна, 112.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Одеської державної академії харчових технологій.

Автореферат розісланий "27" жовтня 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
к. т. н., доцент

В. М. Тіщенко

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Удосконалення методів захисту металів від корозії є необхідною умовою раціонального використання металоресурсів. Незважаючи на велику кількість інгібіторів корозії, розроблених в лабораторних умовах, асортимент промислових інгібіторів вельми обмежений. Деякі з них дуже чутливі до накопичення солей Fe^{2+} , нестабільні, піддаються гідролізу, сульфуються, коагулюють і втрачають захисні властивості. Створення нових і удосконалення діючих технологічних процесів вимагає впровадження ефективних інгібіторів як добавок у робочі середовища, а також у захисні покриття. Разом з тим їх впровадження стримується ще недостатньою вивченістю залежності захисних властивостей інгібіторів від хімічної будови поверхнево-активних речовин (ПАР). Успішне рішення цієї проблеми вимагає подальшого розвитку досліджень впливу електронної структури ПАР на адсорбційні і захисні властивості інгібіторів, електрохімічні параметри корозії сталі в кислих середовищах, що має вирішальне значення для цілеспрямованого вибору ефективних інгібіруючих речовин.

Мета роботи полягала у вивченні впливу хімічної будови і електронної структури молекул ряду деяких азот-, сірку, кисеньвмісних гетероциклічних сполук похідних тіазолу, бензотіазолу, бензоксазолу та бензімідазолу на корозійно-електрохімічну поведінку сталі у водних розчинах хлороводневої кислоти і адсорбційні характеристики гетероциклів для вибору ефективних інгібіторів кислотної корозії та інгібіруючих добавок для лако-фарбових покриттів.

Для реалізації зазначеної мети у роботі були поставлені такі основні задачі:

I. На підставі квантово-механічного розрахунку електронних структур молекул ряду гетероциклічних сполук установити взаємозв'язок між їх електронною будовою і інгібіруючою дією з визначенням складу різних реакційних центрів.

2. Вивчити електронні абсорбційні спектри та адсорбційні характеристики молекул деяких моно- і біциклічних азатетероциклів.

3. Розглянути вплив радіації на ефективність інгібірування окремими азолами.

4. Вивчити кінетичні параметри супражених електродних процесів в інгібірованих середовищах і механізм інгібірування.

5. Розробити практичні рекомендації з використання найбільш перспективних інгібіторів для захисту від кислотної корозії, в т.ч. для підвищення ефективності захисної дії лако-фарбових покриттів.

Наукова новизна. На прикладі реакційних серій тіазолу, бензотіазолу, бензімідазолу, бензоксазолу та їх похідних експериментально встановлені особливості корозійно-електрохімічної поведінки сталі у хлороводневій кислоті в інтервалі концентрацій від 2 до 10 моль/л при температурі 20...80°C, визначені оптимальні для інгібірування концентрації добавок і відповідні характеристики захисної дії інгібіторів. Визначені кінетичні характеристики реакцій катодного виділення водню і анодного розчинення сталі та вивчено механізм інгібірування у присутності досліджених інгібіторів. Проведено квантовомеханічний розрахунок електронних структур для молекулярних і протонованих форм сполук. На підставі зіставлення результатів розрахунку π -електронної густини молекул, спектрофотометричних та електрокапілярних вимірювань з даними: корозійних досліджень визначені найбільш активні реакційні центри молекул. Перевірена стійкість двох сполук - 2-меркаптобензімідазолу та 2-амінобензотіазолу - до дії γ -випромінювання і встановлена залежність їх захисних властивостей від дози опромінювання.

Практична цінність роботи. На підставі одержаних експериментальних результатів про вплив ряду досліджених азот-, сірку-, кисеньмісних гетероциклічних сполук на корозію сталі в HCl визначені сполуки, які забезпечують максимальний захисний ефект, і дані

рекомендації щодо їх використання. Результати проведених досліджень використані на НВП "Хімтекстильмаш" і можуть бути застосовані в гальванічних цехах підприємств м. Чернігова (радіоприладний завод, завод "Металіст" та ін.).

Положення, що виносяться на захист:

1. Установлені закономірності впливу електронної будови похідних тіазолу, бензтіазолу, бензоксазолу і бензімідазолу на електрохімічні параметри супржених електродних процесів корозії і адсорбційні властивості інгібіторів.

2. Механізм катодного виділення водню і анодного розчинення сталі у інгібірованих вивченими гетероциклами кислих середовищах.

3. Аналітична оцінка впливу γ -опроміювання на захисні властивості 2-амінобензтіазолу і 2-меркаптобензімідазолу.

4. Розроблені практичні рекомендації з використання інгібіторів у кислих середовищах і як інгібіруючих добавок в лако-фарбові покриття.

Апробація роботи. Результати роботи доповідалися та обговорювалися на республіканській науково-технічній конференції "Теорія корозії і її інгібірування" (м. Чернігів, 1984 р.), Всесоюзній нараді "Фізико-хімічні основи дії інгібіторів корозії металів" (м. Москва, 1986 р.), Республіканській науково-технічній конференції "Хімічна та електрохімічна обробка прокату" (м. Дніпропетровськ, 1987 р.), Омській обласній науково-практичній конференції (м. Омськ, 1988 р.), IX всеросійській нараді "Удосконалення технології гальванічного виробництва" (м. Вятка, 1994 р.), Міжнародній конференції "Благородні та рідкі метали" (м. Донецьк, 1994 р.).

Публікації. Основний матеріал дисертації опублікований у 12 роботах (8 статей в академічних журналах, 4 тез доповідей). Результати дослідження входять в 4 науково-дослідні роботи, в т.ч. які мають номери державної реєстрації (№ ГР 01840014107,

№ IP 01840080380), де автор дисертації був виконавцем, а науковим керівником в двох із них – к.т.н. доцент Г.Л.Басиста.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з 7 глав, висновків і бібліографії. Викладена на 95 сторінках, містить 36 рис., 23 табл., 2 додатка. Бібліографія включає 185 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

В передмові обгрунтовується актуальність вибраної теми, мета і задачі, дана загальна характеристика роботи, показана наукова новизна, практичне значення і реалізація роботи.

Перша глава являє собою аналітичний огляд літератури, в якому показані основні закономірності електродних процесів корозії в кислих середовищах, особливості корозії сталі в кислих електролітах, роль адсорбційних процесів; кінетика і механізм катодних і анодних процесів в інгібірованих середовищах; вплив структури інгібіторів на корозійно-електрохімічну поведінку сталі і механізм захисту при $\text{pH} < 7$; вплив іонізуючого опромінювання на захисні властивості інгібіторів. На підставі аналізу літературних даних узагальнені нез'ясовані питання, відзначена обмеженість експериментальних даних щодо впливу електронної будови моно- і біциклічних гетероциклів на адсорбційні властивості і електрохімічні параметри корозії в кислих середовищах.

В другій главі описані об'єкти і методи досліджень. Експерименти проведені на зразках пластичних вуглецевих сталей Ст 3, Ст 20, Ст 45. Вибір їх обумовлений широким використанням для різних металічних виробів, технологічного обладнання тощо.

Як робочі середовища використовували розчини хлороводневої кислоти $\text{pH} 0$ і 2 . Багато експериментів проведено також в 2 M HCl . Частина дослідів виконана в сірчано-кислих розчинах $\text{pH} 1$. Для окремих порівнювальних випробувань використовували концентровані елек-

троліти - 10% HCl, 20% H₂SO₄. Вибір електролітів пов'язаний з їх широким застосуванням у практиці травлення, активування, знежирування, кислотних промивок і т.і.

Як інгібітори використовували азот-, кисень- і сіркувмісні моно- і біциклічні гетероцикли 4-х реакційних серій: похідних тіазолу, бензтіазолу, бензімідазолу і бензоксазолу.

Корозійні випробування проведені граві-волюмометрією, поляризаційні вимірювання виконані на потенціостаті П-5848. Адсорбційні характеристики вивчали за електрокапілярними кривими. Абсорбційні спектри досліджених речовин в УФ-області знято на спектрофотометрі СФ-4А, ІЧ-спектри - на спектрофотометрі UR -І.

Фізико-механічні дослідження лако-фарбових покриттів проводили за стандартними методиками. Проведено також випробування на стійкість покриттів при малоцикловому навантаженні на машині ІП-2.

Розрахунок π -електронних зарядів на атомах молекул інгібіторів здійснено за методом Ю ЛКАО в наближенні Хюккеля.

В третій главі наведені результати дослідження похідних тіазолу, бензтіазолу і нафтотіазолу як інгібіторів кислотної корозії сталі (табл.І,2; рис.І,2).

Серед похідних тіазолу (табл.І) максимальну ефективність має Ін 2-АТ, який за рахунок NH₂-групи підвищує як катодну, так і анодну поляризацію. Серед похідних бензтіазолу максимальну ефективність проявляє 2-МКБТ, що обумовлено більш значним вкладом в загальний захисний ефект ізоциклічної сірки в порівнянні з циклічною сіркою тіазольного кільця.

Інгібіруюча активність біциклічних інгібіторів вища за ефективність інгібірування моноциклічними Ін (табл.І) : БТ > Т, а 2-АБТ > 2-АТ, що безумовно зв'язано з позитивною дією бензольного кільця. Інгібірування викликає зростання поляризаційного опору R_п (40... 450 Ом·см²). Величина захисного ефекту, R_п, адсорбційні властивості

вості Іп (ЕКК) добре корелюють з η -електронною густиною на атомі азота-3 і бензольному кільці (рис.1, 2).

Таблиця І. Показники інгібірування сталі Ст 3 в 2 М НСІ (гравіметрія)

Інгібітор (Іп)	Концентрація Іп, ммоль/л	Захисний ефект, Z, %				Енергія активації, кДж/моль
		20°С	40°С	60°С	80°С	
1. Тіазол (Т)	50	3І	35	30	27	66
2. 2-Амінотіазол (2-АТ)	50	7І	72	75	76	57
3. 2-п-амінобензолсульфамідотіазол (2-АБС)	20	57	53	24	І6	56
4. Бензтіазол (БТ)	30	86	8І	7І	70	65
5. 2-Амінобензтіазол (2-АБТ)	30	86	86	76	65	75
6. 2-Метилбензтіазол (2-МБТ)	30	89	92	85	59	64
7. 2-Метил-5-амінобензтіазол (2-МАБТ)	30	84	88	67	52	6І
8. 2-Меркаптобензтіазол (2-МКБТ)	2	85	9І	89	90	6І
9. 2-β-оксіетиламінобензтіазол (2-ОБТ)	20	90	90	87	9І	63
10. Гідразид бензтіазоліл-2-тіооцтової кислоти (БТА-2)	10	85	9І	83	73	67

Спектрофотометричні вимірювання показали, що введення полярних замісників в молекулу БТ приводить до зміщення довгохвильових максимумів в сторону збільшення довжини хвилі (рис. 3), що свідчить про підсилення адсорбційних властивостей молекул Іп.

Зміна похідних $\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C}$ і $\frac{\partial \lg i_a}{\partial \lg C}$ свідчить, що при зростанні рН адсорбційна активність і захисний ефект у 2-АБТ і 2-МБТ зменшуються в катодній і анодній областях, а у БТ, 2-МКБТ і 2-ОБТ лише в катодній (в анодній спостерігається збільшення активності). Це може бути зв'язано із зменшенням долі протонованих форм із зростанням рН.

Механізм катодного виділення водню в інгібованих середовищах (визначений за методикою С.М.Решетнікова за похідними $\frac{\partial \lg i_k}{\partial \text{рН}}$, $\frac{\partial \varphi_k}{\partial \text{рН}}$, $\frac{\partial \eta}{\partial \text{рН}}$) для всіх Іп є розрядним, а для БТА-2 - реком-

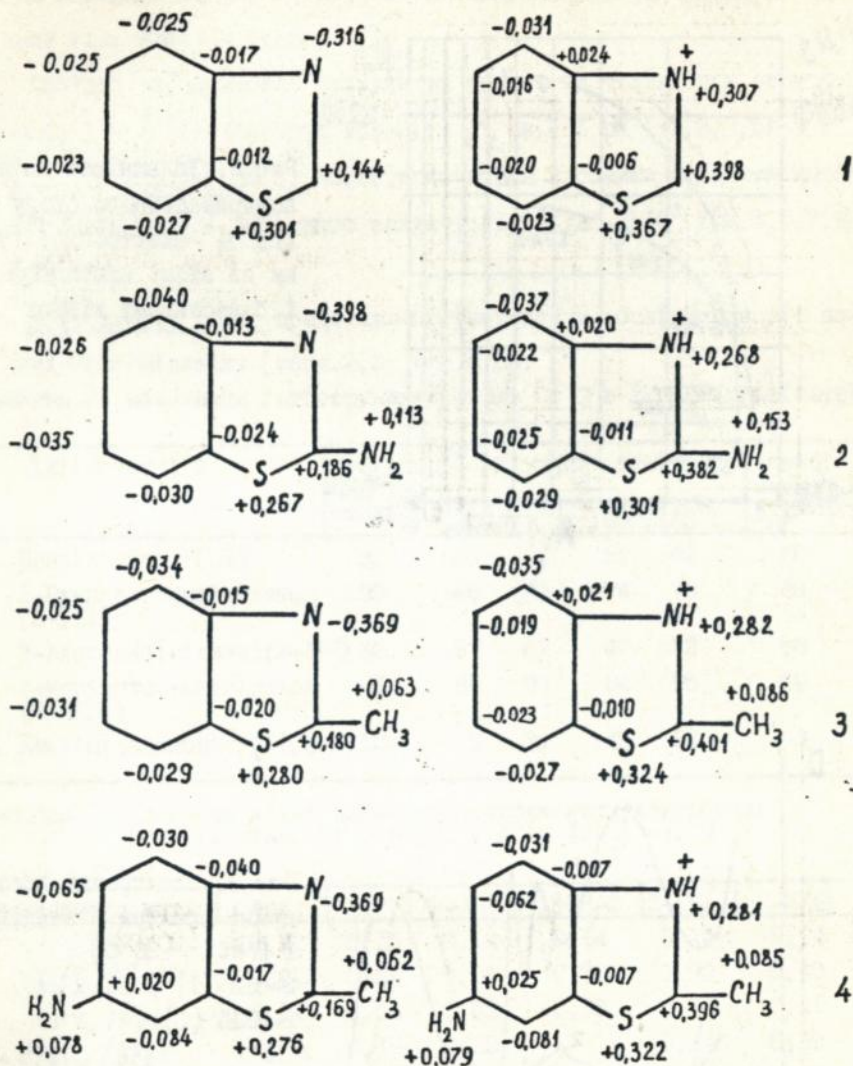


Рис. I. Электронная структура бензотиазоль: БТ (1), 2-АБТ (2), 2-МБТ (3), 2-МАБТ (4)

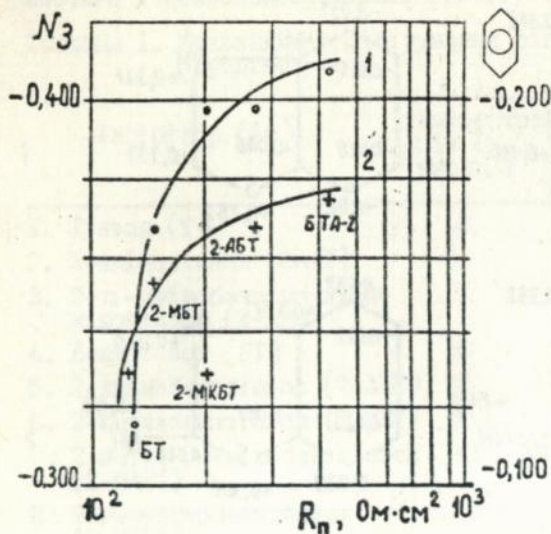


Рис.2. Залежність питомого поляризаційного опору R_p від N_3 -електронної густини на атомі азота (N_3) - 1 і бензольному кільці - 2

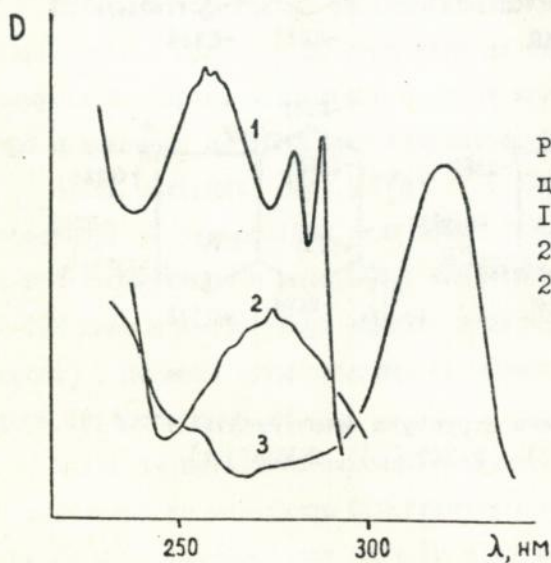


Рис.3. Електронні абсорбційні спектри розчинів в 1 М НСІ (20°C): 2-ОБТ (1), БТ (2), 2-МКБТ (3)

бінаційним. Останнє приводить до надлишку адсорбованих атомів водню на поверхні металу і його наводненню, погіршенню фізико-механічних властивостей сталі.

Похідні бензімідазолу проявляють захист не тільки від електрохімічної, але і від хімічної корозії: γ_x в HCl pH I 7,9...21,9 і 9,1...27,6 в H_2SO_4 pH I. Характеризуються високими ефектами катодно-інгібіторного і катодного захисту: $(1,6...33,2) \cdot 10^3$ і $(0,5...7,9) \cdot 10^3$ відповідно.

В четвертій главі представлені результати дослідження дії похідних бензімідазолу (табл.2,3, рис.4,5).

Таблиця 2. Показники інгібування сталі Ст 3 в 2M HCl (гравіметрія)

Інгібітор (Ін)	Концентрація Ін, ммоль/л	Захисний ефект, Z, %				Енергія активації, кДж/моль
		20°C	40°C	60°C	80°C	
1. Бензімідазол (БІ)	30	86	64	57	62	60
2. 2-Гуанідинбензімідазол (2-ГБІ)	30	65	70	74	78	60
3. 2-Хлорбензімідазол (2-ХБІ)	30	57	67	47	52	60
4. 2-Меркаптобензімідазол (2-МБІ)	6	86	90	94	95	60
5. Бензімідазолон-2 (БІОН-2)	12	23	38	45	63	60

Таблиця 3. Електрохімічні параметри супряжених електродних реакцій сталі Ст 3 в HCl + KCl, $[Cl^-] = 1 M$

Характеристика	Фон	БІ	2-ХБІ	БІОН-2	2-ГБІ	2-МБІ
v_k	0,12	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14
$-d \lg i_k / d p H$	0,82	0,84	0,86	0,75	0,70	0,80
$-d \varphi_k / d p H$	0,11	0,14	0,09	0,10	0,10	0,11
$-d \lg i_k / d \lg c$	pH0	0,16	0,22		0,14	0,88
	pH1	0,09	0,15		0,18	0,45
	pH2	0,01	0,14		0,26	0,43
v_a	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,06
$-d \lg i_a / d p H$	0,85	0,48	0,48	0,50	0,60	0,60
$-d \varphi_a / d p H$	0,06	0,06	0,03	0,04	0,04	0,03
$-d \lg i_a / d \lg c$	pH0	0,27			0,29	0,65
	pH1	0,27			0,27	0,81
	pH2	0,27			0,21	

Захисний ефект замічених Бі змінюється при 20°C в послідовності: 2-МКБі > 2-ГБі > 2-ХБі > БіОН-2 (табл.2, рис. 4). Всі вивчені азоли підвищують водневу перенапругу (рис. 4). Механізм катодного виділення водню для більшості Ін наближається до розрядного (табл.3). Інгібіруюча активність ПАР корелює з адсорбційними властивостями Ін (рис.5) і електронною будовою похідних Бі (рис.6).

Максимальну ефективність 2-МКБі можна пояснити дією трьох реакційних центрів: атомів азота (3), сірки в 5Н-групі, яка здатна утворювати $d_{\pi} - d'_{\pi}$ -зв'язки, за рахунок їх вступати в реакції зворотної координації (π -дативні взаємодії), а також бензольного кільця.

В п'ятій главі показано вплив бензоксазола та його похідних на корозію сталі в хлорводневій кислоті (табл.4, рис.7).

Таблиця 4. Показники інгібування сталі Ст 3 в 2М НСІ (гравіметрія)

І н г і б і т о р	Концент- рація Ін, ммоль/л	Захисний ефект, Z, %			Енергія активації, кДж/моль
		40°C	60°C	80°C	
1. Бензоксазол (БОУ)	30	16	20	10	64
2. Бензоксазолон (БОУН)	12	28	40	43	65
3. 2-Метилбензоксазол (2-МБОУ)	30	79	70	67	61
4. 2-Меркаптобензоксазол (2-МКБОУ)	6	90	88	85	59

Положення максимумів довгохвильових смуг поглинання УФ-спектрів сполук в 1М НСІ свідчить про полегшення адсорбції із зростанням поляризованості замісників (268, 270, 276 і 293 нм, відповідно: БОУ, БОУН, 2-МБОУ, 2-МКБОУ, рис.8).

Максимальну ефективність має 2-МКБОУ (табл.4), якому відповідає найбільш високе значення поляризаційного опору $R_p = 220$ Ом·см² і адсорбованості (рис.9), що зв'язано з великою π -елек-

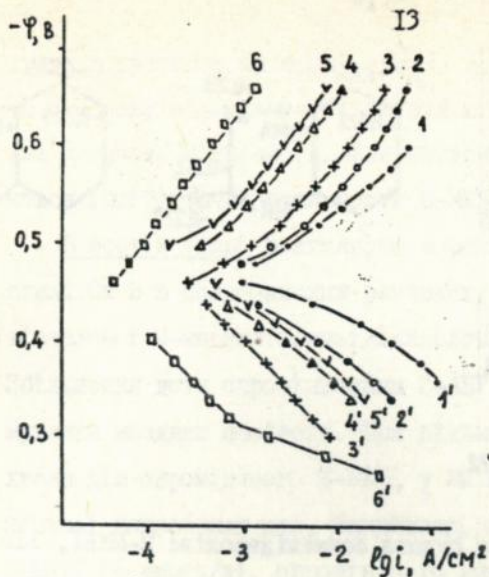


Рис.4. Поляризаційні катодні (1-6) і анодні (1'-6') криві на сталі Ст 3 в деаерованих розчинах 2 М НСІ (20°C): 1, 1' - без J_n ; 2, 2', 6, 6' - з добавкою 6 мм/л: 2, 2' - БІОН-2; 3, 3' - Б1; 4, 4' - 2-ХБ1; 5, 5' - 2-ГБ1; 6, 6' - 2-МКБ1.

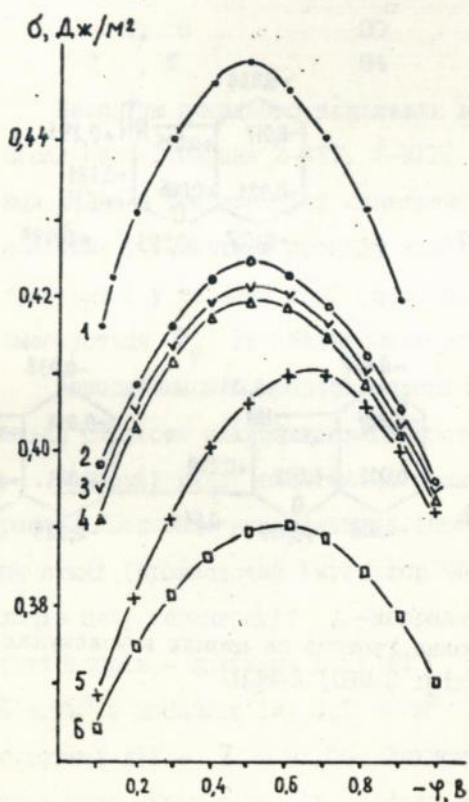


Рис.5. Електрокапілярні криві на ртуті в 1 М НСІ: 1 - без J_n ; 2-6 - з добавкою 1 мм/л: 2 - Б1; 3 - 2-ХБ1; 4 - 2-ГБ1; 5 - 2-МКБ1; 6 - БІОН-2

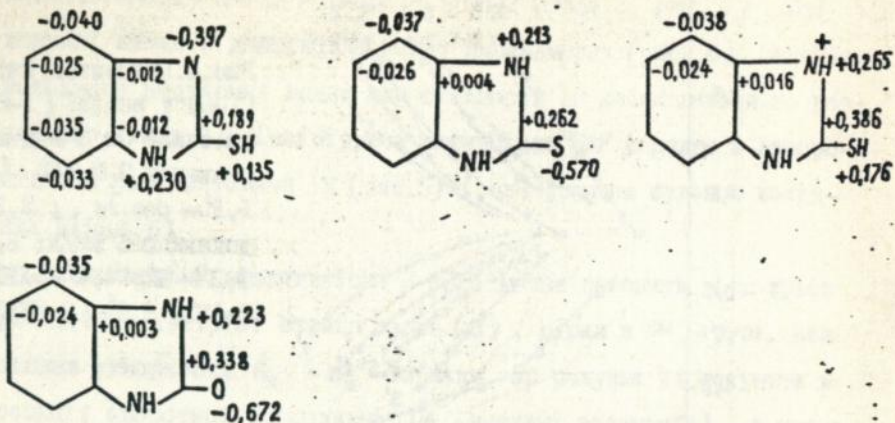
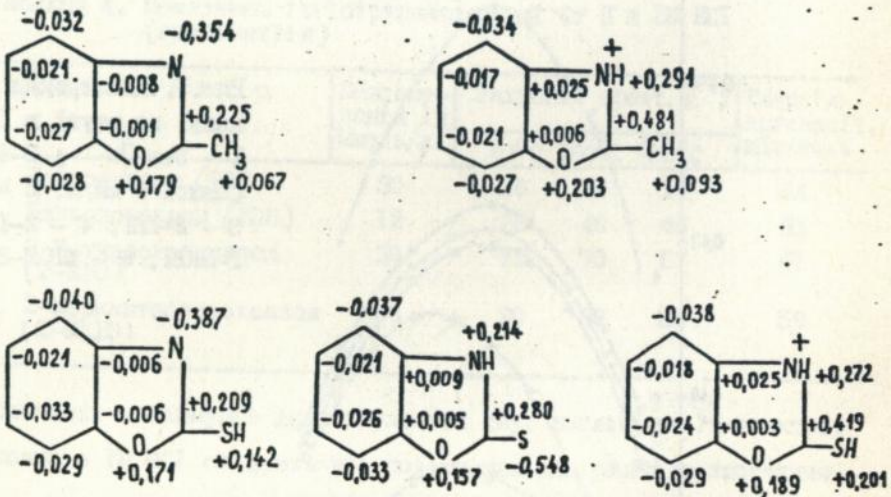


Рис.6. Электронна будова бензімідазолів: 2-МКБІ, БІОН-2

Рис.7. η -Електронна густина на атомах в молекулах бензоксазолів: 2-МБО, 2-МКБО

тронною густиною на атомі сірки, легкою поляризовністю зв'язку, що дозволяє молекулам утворювати міцну захисну плівку нерозчинних хелатних комплексів. Але захисний ефект 2-МКБІ дещо поступається інгібіруючій активності 2-МКБІ та 2-МКЕТ.

В шостій главі розглянуто корозійно-електрохімічну поведінку сталі Ст 3 в солянокислих розчинах, інгібованих 2-амінобензотіазолом і 2-меркаптобензімідазолом (рис. 10) після γ -опромінювання. Збільшення дози опромінювання 2-АБТ приводить переважно до гальмування анодних процесів. При підвищенні температури до 80°C захисна дія опроміненого 2-МКБІ у 2М НСІ зберігається у всьому інтервалі поглинених доз. Наприклад, захисний ефект у 2М НСІ з 2-МКБІ (6 ммоль/л), опроміненого дозою 50 МГр, складає:

T, $^{\circ}\text{C}$	20	40	60	80
Z, %	94	98	94	94

Механізм катодного виділення водню і анодної іонізації сталі після опромінювання 2-АБТ, 2-МКБІ не змінюється. Не виявлені також зміни в температурах плавлення, $\psi\phi$ -спектрах в етанолі, ІК-спектрах у таблетках броміду калія і величинах R_f при хроматографуванні у тонкому шарі (останнє - 2-МКБІ). Для 2-АБТ дещо зменшується R_f із збільшенням дози.

Накопиченням в процесі опромінювання тітаної форми пояснюється сталість захисних властивостей опроміненого 2-МКБІ.

В сьомій главі висвітлено практичне застосування результатів роботи. Показано використання інгібіторів для кислотного травлення сталі (промисловий інгібітор $\psi\phi$, на основі крупнотонажних відходів цеху регенерації ϵ -капролактама з введенням оптимальних інгібіторів - похідних БІ і БТ). При концентрації композиції 6 кг/м³ з добавкою Іп 0,1 кг/м³ спостерігається синергізм інгібіруючої дії - Z = 91,5%. Захисні композиції впроваджені у виробництво. Крім того, Іп знайшли практичне використання як інгі-

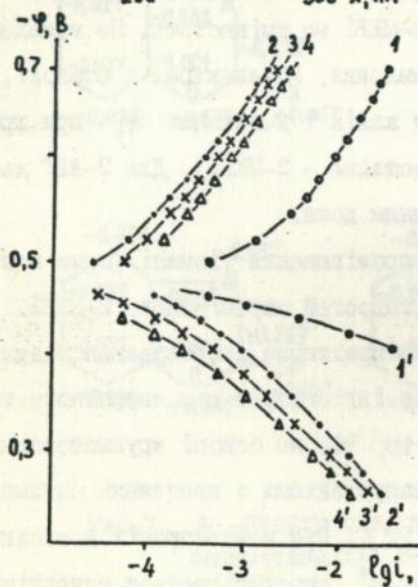
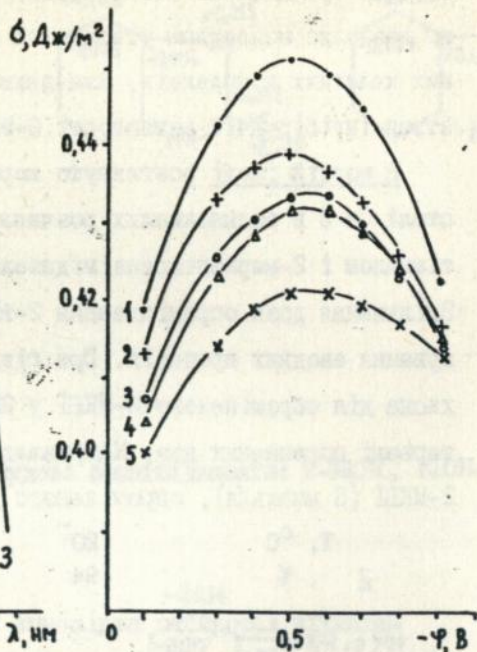
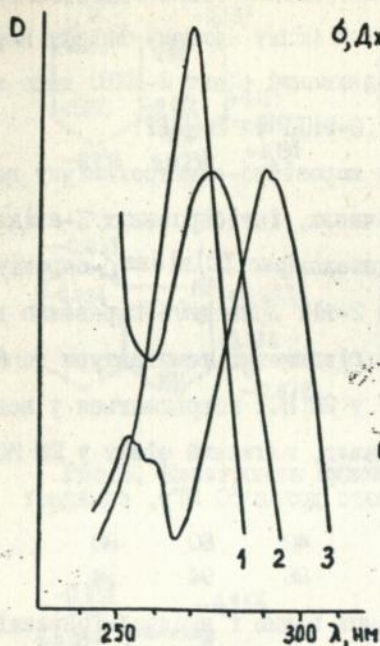


Рис. 8. Електронні абсорбційні УФ-спектри розчинів БО (1), 2-МВО (2), 2-МКВО (3) в 1 МНСЕ (20°C)

Рис. 9. Електрокапілярні криві на ртуті в 1 МНСЕ : 1 - без J_n ; з добавкою 1 мм/л: 2 - БО; 3 - ВОН; 4 - 2-МВО; 5 - 2-МКВО (20°C)

Рис. 10. Поляризаційні катодні (1-4) та анодні (1'-4') криві на сталі Ст 3 в 2 МНСЕ (20°C)

при вільній аерації: 1, 1' - без J_n ; 2, 2' - 4, 4' - з добавкою 30 мм/л 2-АБТ.
Доза опромінення, МГр: 2, 2' - 0,25; 3, 3' - 5,0; 4, 4' - 10

біруючі добавки для підвищення захисної дії покриття на основі модифікованих епоксидних і алкідних смол.

Основні висновки

1. На прикладі реакційних серій азот-, сірку-, кисеньмісних гетероциклів експериментально встановлені характеристики корозійно-електрохімічної поведінки сталі в деаерованих розчинах хлорводневої кислоти (і в умовах вільної корозії), інгібірованих рядом похідних тіазолу, бензтіазолу, бензімідазолу, бензоксазолу. Інгібіруюча активність при 20...80°C зростає в ряду $BO < B1 < BT$: при 80°C - від 10 до 70%. Максимальну ефективність захисту проявили 2-меркаптопохідні бензоксазолу, бензтіазолу і бензімідазолу (при 80°C $Z = 80, 90$ і 95% відповідно). Моноциклічні азолі поступаються за ефективністю біциклічним ($T < BT, 2-AT < 2-ABT$): Z при 40°C становить 35 і 81, 72 і 86% відповідно.

2. На підставі квантово-механічного розрахунку електронних структур молекул інгібіторів 4-х реакційних серій охарактеризовано розподіл π -електронної густини на основних реакційних центрах молекул: при введенні SH -групи в положення 2 молекули $B1$ максимум π -електронних зарядів концентрується на атомі сірки (-0,570), що на 30% збільшує ефективність I_n МКБ1, в порівнянні з $B1$.

3. Установлено взаємозв'язок між електронною будовою молекул азолів і їх інгібіруючою дією в залежності від концентрації інгібітора, кислоти, температури (оптимальна концентрація розчинних інгібіторів - 30 ммоль/л).

4. Проаналізовані електронні абсорбційні УФ-спектри і вперше описані адсорбційні характеристики молекул деяких моно- і біциклічних азагетероциклів. Адсорбовність і інгібіторна активність сполук залежить від положення гетероатомів азоту, сірки, кисню

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

у молекулі, густини π -електронів на цих атомах, природи замісника і розподілу π -електронів на бензольному кільці.

5. Основний вклад в захисний ефект вносять піридиновий атом азота (N_3), атоми сірки, кисню які переважно знаходяться в ланцюгу замісника, а також π -електронні взаємодії бензольного кільця з поверхневими атомами металу. Циклічна сірка в тіазолах дає більш низькі захисні властивості, ніж сірка бокового ланцюга (при 80°C для МКБТ $Z = 90\%$, для БТ - 70%).

6. Вперше визначені електрохімічні параметри супряжених електродних процесів та показано механізм інгібірування у присутності похідних тіазолу, бензотіазолу, бензімідазолу і бензоксазолу.

7. Гамма-опромінення до дози 10 Mr не приводить до зниження захисних властивостей 2-меркаптобензімідазолу і 2-амінобензотіазолу у інтервалі температур $20 - 80^\circ\text{C}$.

8. Розроблені практичні рекомендації по застосуванню вивчених інгібіторів для захисту від кислотної корозії і для підвищення ефективності захисної дії лакофарбових покриттів, які використовуються на підприємствах м. Чернігова.

Основний зміст дисертації опубліковано в таких роботах:

1. Маковей Г.Л., Королева В.Р., Ушаков В.Г. О механизме ингибирующего действия 2-меркаптобензимидазола//Защита металлов, 1987. - Т.20, № 6. - С.978-981.

2. Маковей Г.Л., Ушаков В.Г., Багин В.К., Шемшей В.П. Ингибирование кислотной коррозии железа γ -облученным 2-меркаптобензимидазолом//Защита металлов, 1986. - Т.22, № 3. - С.470-472.

3. О действии производных бензотиазола как ингибиторов коррозии стали Ст 3 в соляной кислоте/Г.Л.Маковей, В.Г.Ушаков и др.//Защита металлов, 1987. - Т.23, № 1. - С.142-147.

4. Механизм действия азолов на сталь Ст 3 в соляной кислоте/

В.Г.Ушаков, Г.Л.Маковой, В.К.Багин и др.//Защита металлов, 1987.- Т.23, № 3. - С.430-435.

5. Ушаков В.Г., Маковой Г.Л., Багин В.К. Взаимосвязь строения и защитных свойств производных бензтиазола//Тез.докл. Республ. науч.-техн.конф. "Химическая и электрохимическая обработка проката", 22-24 сент.1987 г. - Днепропетровск: Мин. ВСОУ УССР, Минчермет УССР, ДМетИ, 1987.

6. Маковой Г.Л., Ушаков В.Г., Багин В.К., Ермоленко С.Г. О связи адсорбционных свойств и коррозионно-электрохимических характеристик 2-меркаптобензоксазола с электронным строением молекулы//Журн.прикл.химии, 1988. - Т.61, № 4. - С.837-841.

7. Маковой Г.Л., Ушаков В.Г., Багин В.К., Толмачев А.А. Коррозионно-электрохимическое поведение железа в солянокислых растворах, ингибированных γ -облученным 2-аминобензтиазолом//Укр. хим.журн., 1988. - Т.54, № 5. - С.505-508.

8. Влияние бензоксазола и его производных на коррозию стали Ст 3 в соляной кислоте/Г.Л.Маковой, В.Г.Ушаков, В.К.Багин и др.// Защита металлов, 1989. - Т.25, № 1. - С.55-59.

9. Связь адсорбционных и коррозионно-электрохимических параметров с электронным строением бензтиазола и некоторых его производных/Г.Л.Маковой, В.Г.Ушаков, В.К.Багин и др.//Журн. прикл.химии, 1989. - Т.62, № 6. - С.1333-1338.

10. Старчак В.Г., Ушаков В.Г., Багин В.К. Влияние электронного строения моно- и полициклических гетероциклов на адсорбционные и электрохимические параметры при травлении стали//Тез.докл. IX Всероссийск.совещ."Совершенствование технологии гальванических покрытий". - Киров: РАН, ВГТУ, 1994. - С.60.

11. Кинетика электродных реакций травления стали в зависимости от синергизма-антагонизма гетероатомов/В.Г.Старчак,

В.К.Багин, В.Г.Ушаков и др.//Тез.докл. IX Всероссийск. совещ.
 "Совершенствование технологии гальванических покрытий". - Киров:
 РАН, ВГТУ, 1994. - С.61.

12. Нитриды циркония и титана как упрочняющие добавки для
 защитных покрытий/В.Г.Старчак, В.А.Анищенко, В.Г.Ушаков и др.//
 Тез.докл. междунар. конф. "Благородные и редкие металлы", 19-22
 сент. 1994 г., - Донецк: МИА, НАН Украины, ДГТУ. 1994, ч. IV. -
 С.40.

A B S T R A C T

Ushakov V.G. The investigation of electron structure influ-
 ence of mono- and bicyclic heterocycles upon adsorption proper-
 ties and electrochemical corrosion parameters of steel in acid
 environments. Thesis for a candidate's degree.

05.17.14.- chemical resistance of materials and corrosion
 protection, Odessa State Academy of Food Techno-
 logies, Odessa, 1995.

12 scientific works containing results of theoretical and experi-
 mental researches of influence of thiazole, benzothiazole,
 benzimidazole, benzo-oxazole and their derivatives on corrosio-
 nal-electrochemical behaviour of steel in aqueous solutions of
 hydrochloric acid and adsorption parameters of heterocyclic
 compounds are asserted. On the basis of comparing calculation
 results of electron structures of molecules, spectrophotometer
 and electrocapillary measurments with corrosion investigations
 data the most active reactionary centres of molecules have been
 determined. The radioresistance of two compounds to gamma-rays
 has been tested and dependence of their corrosion protection
 properties on radiation dose was found. Inhibitor containing
 some of studied compounds as active additions has been put into
 industrial production. The results of its efficiency in exploi-
 tation are reported.

А Н Н О Т А Ц И Я

Ушаков В.Г. Исследование влияния электронной структуры моно- и бициклических гетероциклов на адсорбционные свойства и электрохимические параметры коррозии стали в кислых средах.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.14 – химическое сопротивление материалов и защита от коррозии, Одесская государственная академия пищевых технологий, Одесса, 1995.

Защищается 12 научных работ, которые содержат результаты теоретических и экспериментальных исследований ингибирующего действия тиазола, бензтиазола, бензимидазола, бензоксазола и ряда их производных на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водных растворах хлороводородной кислоты и адсорбционные характеристики гетероциклов.

На основании сопоставления результатов расчета электронных структур молекул, спектрофотометрических и электрокапиллярных измерений с данными коррозионных исследований установлены наиболее активные реакционные центры молекул. Проверена стойкость двух соединений к действию γ -излучения и установлена зависимость их защитных свойств от дозы облучения. Научные разработки и практические рекомендации по применению некоторых изученных соединений в качестве активных добавок в ингибирующие композиции использованы в производстве. Приводятся данные об их эффективности в процессе эксплуатации.

Ключові слова: корозія, інгібітори, адсорбція, електронна структура, електрохімічні параметри.

446893

Ав 33.426

Зам № 1640

Тираж 100

Підп. до друку 25.10.95

Ум. др. арк 1,5