

УДК 620.197.3

О.И. Сизая, д-р техн. наук**В.Н. Челябиева**, канд. техн. наук**Ю.В. Квашук**, аспирантка

Черниговский государственный технологический университет, г. Чернигов, Украина

ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИХЛОР-(2Н)-ПИРИДАЗИН-3-ОНА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

Исследована противокоррозионная активность производных 3,4-дихлор-(2Н)-пиридазин-3-она в растворах хлоридной и сульфатной кислот. Результатами исследований подтверждено спрогнозированное ранее квантово-химическими расчетами поведение данных соединений как ингибиторов коррозии. Показано, что эффективность ингибиторов в кислых средах определяется величиной электронной плотности на реакционных центрах молекулы, растворимостью ингибиторов, а также зависит от характера кислотной среды.

Постановка проблемы

Один из распространенных способов борьбы с коррозией систем водо- и теплоснабжения предприятий, металлоконструкций в машиностроении, металлургии, нефтепереработке, нефтегазодобыче и других отраслях – защита металлических сооружений и коммуникаций с помощью ингибиторов.

Исследования многих научных коллективов направлены на поиск взаимосвязи между строением химических соединений и наличием у них высокой противокоррозионной активности [1-14]. Установив подобные закономерности, можно существенно сократить время на экспериментальный поиск эффективных ингибиторов коррозии, а также целенаправленно синтезировать вещества с высокой степенью защиты от коррозии.

Анализ последних исследований и публикаций

Анализ публикаций в области поставленной проблемы показал, что органические вещества, содержащие гетероциклы, ароматические системы, азот, серу, кислородсодержащие функциональные группы, могут быть потенциальными ингибиторами коррозии [1-14].

Квантово-химическими расчетами с использованием современных компьютерных программ (MOPAC, Gaussain 03) авторами ряда публикаций [1-5, 8, 11-14] показано, что в кислых средах противокоррозионные свойства связаны с величиной заряда на реакционных центрах исследуемых соединений, а также зависят от характера кислотной среды. В HCl и H₂SO₄ противокоррозионная активность ингибиторов будет отличаться. Это связано с тем, что поверхность корродирующего металла в хлоридной и сульфатной кислоте имеет разный заряд, также отличается механизм коррозионного процесса в этих кислотах [8]. В кислой среде действие многих ингибиторов коррозии связано, также, с образованием на поверхности металла защитных пленок – металлокомплексных соединений [1-3, 5, 8]. Координационная связь «металл-ингибитор», и, следовательно, степень защиты будет тем прочнее, чем выше электронная плотность на реакционно-активных участках молекулы ингибитора.

В нейтральных и щелочных средах прослеживается зависимость противокоррозионной эффективности от величины дипольного момента молекулы (μ), характеризующего ее способность к физической адсорбции [8].

Авторами научных публикаций, путем квантово-химического расчета с использованием метода semi-empirical PM 3, спрогнозирована противокоррозионная активность новых синтезированных производных 3,4-дихлор-(2Н)-пиридазин-3-она, что требует практического подтверждения [15].

Формулирование цели статьи

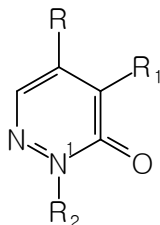
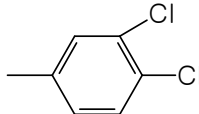
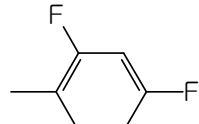
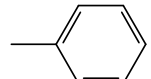
Цель работы – оценить степень сходимости прогнозной оценки противокоррозионной активности гетероциклических соединений ряда 3,4-дихлор-(2Н)-пиридазин-3-она по результатам квантово-химических расчетов с результатами экспериментальных исследований.

Изложение основного материала

Структурные формулы соединений, исследованных в работе, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные формулы и характеристика исследуемых соединений

Условное обозначение	R	R ₁	R ₂	Молярная масса, г/моль	Заряды на реакционных центрах	
					N	N ^I
						
I	Cl	Cl	H	165	-0,059	+0,142
II	Cl	Cl	CH ₃	179	-0,056	+0,145
III	Cl	Cl		310	-0,060	+0,248
IV	Cl	Cl		277	-0,061	+0,240
V	NO ₂	OH		233	-0,065	+0,242

Состав и строение I-V доказаны спектрами ПМР и данными элементного анализа [15].

Эффективность соединений I-V (1 ммоль/л) как ингибиторов коррозии оценивали на стали Ст3 весовым и стали 20 электрохимическим (потенциостат П-5827М) методами. Коррозионная среда – 0,1н. растворы HCl и H₂SO₄.

Поляризационные кривые (20 мВ/мин) снимали от стационарного потенциала на торцевом электроде из стали 20, впрысханном во фторопластовый кожух. Исследования проводили с применением стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейки с разделенными катодным и анодным пространствами, электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомогательный – платиновый. Потенциал рабочего электрода пересчитывали на стандартную водородную шкалу. По поляризационным кривым определяли токи электрохимической коррозии (I_c), катодного (I_k при $E_k = -0,46$ В) и анодного (I_a при $E_a = -0,14$ В) парциальных процессов, коэффициенты торможения $\gamma_c, \gamma_k, \gamma_a$ ($\gamma = I / I'$, где I, I' – ток коррозии без веществ I-V и в их присутствии соответственно) и степень защиты Z_c, Z_k, Z_a , ($Z = (1 - I/\gamma) \times 100\%$).

Для весового метода использовали прямоугольные образцы размером 50,3×22,3×3,2 мм. Поверхность образцов последовательно шлифовали на мелкозернистой бумаге марки P240 – P1200, промывали в проточной воде и обезжировали. После экспозиции (24 часа) поверхность образцов освобождали от продуктов коррозии, промывали проточной водой, обезжировали, высушивали и взвешивали.

Скорость коррозии рассчитывали по формуле: $K_m = (m_1 - m_2) / S \cdot t$, где K – скорость коррозии, г/(м²·час); m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания, г; S – площадь поверхности образца, м²; t – продолжительность исследования, час.

Эффективность защитного действия ингибиторов коррозии оценивали по степени защиты: $Z_m = [(K_m - K'_m) / K_m] \cdot 100\%$, где K_m, K'_m – скорость коррозии металла без веществ I-V и в их присутствии, соответственно, г/(м²·час). Коэффициент торможения коррозии (γ_m) рассчитывали по формуле: $\gamma_m = K_m / K'_m$.

Статистическую обработку результатов электрохимических исследований проводили для уровня вероятности 0,95, число измерений $n = 3$.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2-6 и на рис. 1.

По результатам гравиметрических исследований, как и предполагалось, все исследованные вещества в определенной степени проявляют противокоррозионную активность [15]. Максимальный защитный эффект наблюдается при введении вещества III – $Z_m=82,49\%$, $Z_c=71,86\%$, что соответствует прогнозам, сделанным на основании квантово-химических расчетов.

Таблица 2

Результаты гравиметрических исследований противокоррозионной активности веществ I-V (C= 1ммоль/л) в растворе 0,1н HCl (T=291K)

Вещество	Δm , г	K_m , г/(м ² /час)	Z_m , %
без вещества	0,09665	1,92683	–
I	0,09077	1,80961	6,08
II	0,05097	1,01615	47,26
III	0,01692	0,33732	82,49
IV	0,07385	1,47229	23,59
V	0,06568	1,30941	32,04

Защитный эффект вещества IV в 3,5 раза ниже, чем у вещества III, что определяется индукционным эффектом (I) заместителя в бензольном кольце веществ. Так как $-I_F > -I_{C_6}$, то реакционный центр (бензольное кольцо) вещества IV будет значительно обеднен электронной плотностью. Это приводит к ухудшению адсорбции IV на поверхности стали, и, как следствие, снижению защитной способности.

Для проведения электрохимических исследований были выбраны наиболее активные в 0,1н HCl соединения (табл. 3, рис. 1).

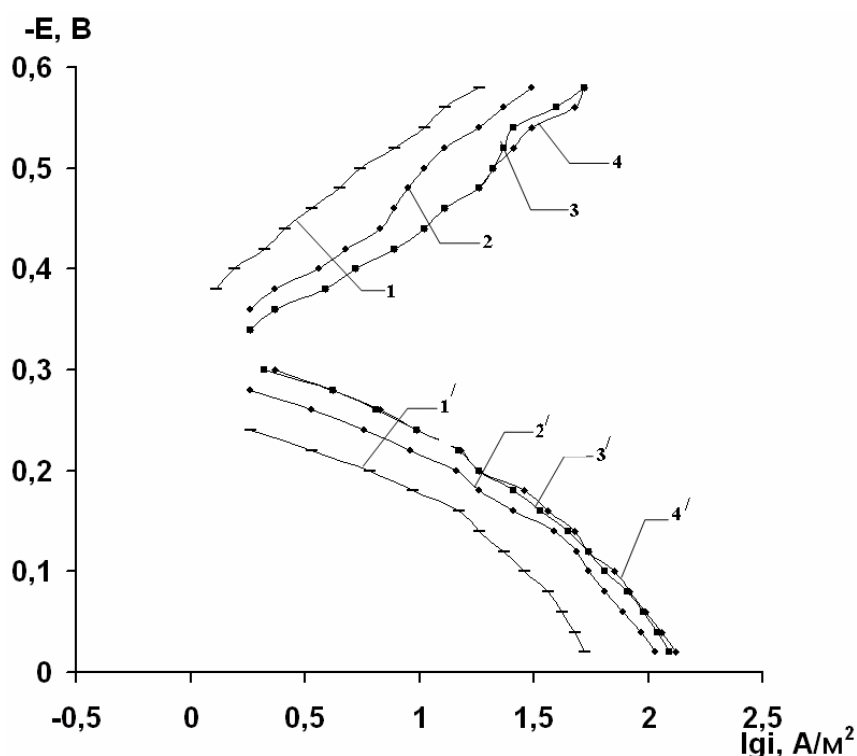
Таблица 3

Результаты электрохимических исследований противокоррозионной активности веществ II, III, V

(C= 1 ммоль/л) в растворе 0,1н HCl (T=291K)

Вещество	I_a	γ_a	$Z_a, \%$	I_k	γ_k	$Z_k, \%$	I_c	γ_c	$Z_c, \%$
Без вещества	21,38	–	–	7,76	–	–	2,63	–	–
III	5,89	3,63	72,45	1,82	4,26	76,55	0,74	3,55	71,86
II	13,8	1,55	35,45	3,89	1,99	49,87	1,51	1,74	42,58
V	21,38	1	–	7,76	1	–	2,63	1	–

Полученные данные позволяют сделать вывод, что соединения II и III – ингибиторы смешанного действия: катодного и анодного. Тогда как вещество V вообще не проявляет противокоррозионной эффективности как ингибитор электрохимической коррозии. Этим, по видимому, объясняется достаточно низкое значение степени защиты от общей коррозии $Z_m= 32,04 \%$.



1,1' –III; 2,2' –II; 3,3' – V; 4,4' – без добавки

Рис. 1. Поляризационные катодные (1-4) и анодные (1'-4') кривые стали 20 в 0,1н HCl с добавками исследуемых соединений

Увеличение молекулярной массы веществ, как правило, снижает их растворимость из-за стерических затруднений, особенно если в структуре веществ отсутствуют гидрофильные группы. Как и прогнозировалось, растворимость вещества III уменьшается с увеличением концентрации [15]. В свою очередь, не растворившиеся частички вещества III оседают на стали, увеличивая гетерогенность поверхности и, тем самым, усиливают электрохимическую коррозию. Например, при увеличении концентрации вещества III с 1 до 5 ммоль/л наблюдается снижение защитного эффекта Z_m в 2,2 раза (табл. 4).

Таблица 4

Результаты исследования зависимости противокоррозионной активности вещества III от концентрации в 0,1н HCl весовым методом ($T=291K$)

C, ммоль/л	Δm , г	K_m , г/(м ² /час)	Z_m , %
0	0,09665	1,92683	-
1	0,01692	0,33732	82,49
2	0,03387	0,67524	64,96
3	0,05565	1,10945	42,42
4	0,05948	1,18581	38,46
5	0,06068	1,20973	37,22

Вещество V, несмотря на большую молекулярную массу, хорошо растворимо в водных растворах кислот, так как содержит в своей структуре гидрофильные группы -ОН и -NO₂. С увеличением концентрации вещества V с 1 до 5 ммоль/л проявляется ингибирующая эффективность при защите от электрохимической коррозии – коэффициент торможения электрохимической коррозии γ_c возрастает в 2,3 раза (табл. 5).

Таблица 5

Результаты электрохимических исследований зависимости противокоррозионной активности вещества V от концентрации в 0,1н HCl (T=298K)

C, ммоль/л	I_a	γ_a	$Z_a, \%$	I_k	γ_k	$Z_k, \%$	I_c	γ_c	$Z_c, \%$
0	28,84	-	-	10,47	-	-	0,85	-	-
1	33,88	1,10	8,80	10,47	1,00	-	0,85	1,00	-
2	20,89	1,38	27,57	7,76	1,35	25,88	0,54	1,57	36,31
3	20,89	1,38	27,57	7,76	1,35	25,88	0,54	1,57	36,31
4	18,20	1,58	36,89	7,76	1,35	25,88	0,46	1,85	45,94
5	13,80	2,09	52,15	7,76	1,35	25,88	0,37	2,30	56,52

В растворе 0,1н H₂SO₄ защитный эффект вещества III снижается в 5,78 раз по сравнению с раствором 0,1н HCl, а вещества IV и V вообще не проявляют противокоррозионной активности в сульфатной среде (табл. 6).

Таблица 6

Результаты гравиметрических исследований противокоррозионной активности веществ III-V (C=1ммоль/л) в 0,1н H₂SO₄ (T=291K)

Вещество	Δm , г	K_m , г/(м ² /час)	Z_m , %
без вещества	0,21548	4,29585	-
III	0,18475	3,68321	14,26
IV	0,23620	4,70893	-
V	0,25815	5,14653	-

Потенциал нулевого заряда поверхности железа в сульфатном растворе более отрицателен, чем потенциал коррозии [16]. Положительный заряд на атоме N¹ веществ III – V [15] и обеднение электронной плотностью бензольных колец затрудняет адсорбцию III – V на поверхности стали из-за возникновения сил электростатического отталкивания с положительно заряженной в серной кислоте поверхностью стали, что и обуславливает низкое значение защитного эффекта или его отсутствие.

Выводы

Экспериментальные исследования подтвердили прогнозы, сделанные по результатам квантово-химических расчетов методом semi-empirical PM, что производные 3,4-дихлор-(2H)-пиридазин-3-она являются ингибиторами коррозии стали в 0,1н HCl. Как и предполагалось, вещество III показало более высокий защитный эффект, по сравнению с другими веществами исследованного ряда. Таким образом, проведение предварительных прогнозных расчетов противокоррозионной активности позволяет отобрать для дальнейших исследований только наиболее эффективные соединения, в результате существенно сокращается время и расход реактивов для проведения экспериментов.

Список использованных источников

1. Зв'язок між будовою гідразонів 2-гідразинобензімідазолу і їх ефективністю як інгібіторів корозії / О. І. Сиза, Л. Д. Косухіна, Л. Ю. Чумакова [та ін.] // Вісник Чернігів. технол. ін-ту. – 1996. – № 2. – С. 145-153.
2. Ингибирующее действие бромидов 1,2-диарил-5,6-дигидроимидазо [2,1-в] тиазолия на кислотную коррозию стали / О. И. Сизая, Л. Д. Косухина, В. А. Чумаков, А. М. Демченко // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – № 9. – С. 1501-1504.
3. Влияние строения производных 2-тиохинозолин-4-она на их противокоррозионную активность / О. И. Сизая, Л. Д. Косухина, Л. Ю. Чумакова, А. Н. Красовский // Защита металлов. – 1999. – Т. 35. – № 2. – С. 225-228.
4. Синтез и антикоррозионные свойства 1-алкиламино-3-(винилоксиэтокси) пропан-2-олов / Б. Ф. Кухарев, В. К. Станкевич, Г. Р. Клименко, Н. А. Лобанова, Е. Н. Ковалюк, А. Н. Баранов // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 1. – С. 161-165.

5. Сизая О. И. Использование триазинов в противокоррозионной защите стали / О. И. Сизая, А. П. Андрушко // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 2. – С. 178-183.
6. Образцов В. Б. Ингибиторы кислотной коррозии стали: проблемы и перспективы / В. Б. Образцов, Ф. И. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 4. – С. 757-762.
7. Кузнецов Ю. И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю. И. Кузнецов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 122-131.
8. Гуменюк О. Л. Механізм протикорозійної дії N-, S-вмісних гетероциклічних сполук у кислих, нейтральних та лужних середовищах / О. Л. Гуменюк, О. І. Сиза, О. М. Красовський // Вісник Чернігів. держ. технол. ун-ту. – 2007. – № 30. – С. 91-98.
9. Ингибирование кислотной коррозии стали азотсодержащими органическими соединениями / Е. Ковалюк, Б. Кухарев, М. Маркина, Э. Брагин // Фізико-хімічна механіка металів. – 2008. – Т. 2. – Спец. вип. № 7. – С. 573-576.
10. Inhibition effects of methionin and tyrosine on corrosion of iron in HCl solution: electrochemical, ftir and quantum-chemical studu / S. Zor, F. Kandemirli, M. Bingal // Фізикохімія поверхності и защита металлов. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 50-57.
11. Влияние строения [1,3]тиазино[3,2-а]бензимидазол-4-онов на противокоррозионную защиту стали / В. Н. Челябинева, О. И. Сизая, С. В. Гаценко, О. Л. Гуменюк, А. Н. Есипенко, В. Н. Брицун // Фізико-хімія поверхності и защита металлов. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 699-702.
12. Ингибирующее и биоцидное действие бромидов полиметиленимидазолия / И. Н. Курмакова, С. В. Приходько, Н. В. Смыкун, А. П. Третьяк // Защита металлов. – 2003. – Т. 30. – № 4. – С. 399-402.
13. Многофункциональное действие [1,3]тиазино[3,2-а]бензимидазол-4-онов в противокоррозионной защите стали / В. Н. Челябинева, О. И. Сизая, С. В. Гаценко, А. Н. Есипенко, В. Н. Брицун // Защита металлов. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 280-284.
14. Попов В. В. О вкладе электронной и стерической составляющей при количественной оценке защитной способности N-аналинпиридиниевых солей с помощью уравнений Тафта / В. В. Попов, Ю. Г. Скрыпник, С. Н. Лящук // Защита металлов. – 1999. – Т. 29. – № 2. – С. 310-312.
15. Гуменюк О. Л. Прогнозування впливу гербіцидних препаратів на корозійну стійкість металевих споруд і комунікацій / О. Л. Гуменюк, Ю. В. Квашук, В. А. Антоненко // Вісник Чернігів. держ. технол. ун-ту. – 2011. – № 51. – С. 122-127.
16. Дамаскин Б. Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков. – М.: Наука, 1968. – 344 с.

УДК 674.038

П.Л. Ігнатенко, канд. техн. наук

Чернігівський державний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

ОСНОВНІ СПОСОБИ ВИЗНАЧЕННЯ ВОЛОГОСТІ У ДЕРЕВИНІ

Розглянуто основні способи визначення вологості у деревині, розраховано вологість як відношення маси вологи, що міститься у деревині, до її маси в абсолютно сухому стані.

Вступ

Деревина складається з різноманітних рослинних кліток переважно подовженої форми. У деревині хвойних порід основним типом кліток є трахеїди, а листяних порід – волокна лібриформу і судини. Крім того, наявні клітки серцевинних променів і в невеликій кількості клітки деревної паренхіми.

Порожнини кліток, з'єднані між собою порами (рис. 1), утворюють у деревині макрокапілярну систему, що добре прониклива для рідин і газів у напрямку уздовж волокон і значно менше – поперек волокон.

Стінки кліток мають волокнисту будову. Вони формуються з окремих волоконцець-мікрофібрил, орієнтованих уздовж осі чи клітки під невеликим кутом до неї. Мікрофібрили складаються з переплетених між собою ланцюгових молекул целюлози. Між мікрофібрилами розміщуються інші органічні речовини – геміцелюлози і лігнін, а також наявні вільні