

УДК 543.51:543.544

ДОСЛІДЖЕННЯ ІНГІБІТОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТІОНОАКТИВНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ У ПРОЦЕСАХ КОРОЗІЇ

АМИРУЛЛОЄВА Н. В., к. х. н.

Кафедра хімії, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, м. Дніпропетровськ, Україна, 49600, тел. +38-050-453-03-99, e-mail: namirulloeva@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-3839-3976

Анотація. Постановка проблеми. Синтетичні водорозчинні катіоноактивні полімери – перспективні компоненти регуляторів швидкості електроосадження металів і промислових інгібіторів корозії завдяки їх високій ефективності, стабільності сполуки, біодеградації і низькій токсичності. Разом із тим, сполуки цього класу містять велике число гідрофільних груп, що обмежують адсорбційну здатність олігомерів на металах. Альтернативним способом збільшення адсорбційної здатності катіоноактивних олігомерів може бути прищеплення функціональних груп, які специфічно взаємодіють з поверхнею металу. **Результати.** Отримано екстремальну залежність вільної енергії адсорбції модифікованих катіоноактивних поліелектролітів від ступеня прищеплення карбоксильних і ароматичних функціональних груп на цинковому і залізному електродах. Установлено зростання взаємодії модифікованого органічного адсорбату з поверхнею металу при збільшенні ступеня щеплення функціональних груп. Показано зменшення ефекту вичавлювання макромолекул розчинником на межу розділу фаз у міру зростання ступеня щеплення функціональних груп через збільшення гідрофільності макромолекул. Максимальну інгібувальну дію при корозії цинку і заліза в нейтральному і кислому середовищах виявляють поліелектроліти, модифіковані ароматичними групами. Спостережуваний ефект зумовлений, в основному, стеричним чинником гальмування. **Мета роботи** – дослідження впливу природи замісників і ступеня їх прищеплення на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів. **Висновок.** Виявлено істотне зростання інгібувальної дії модифікованих фталевим ангідридом поліелектролітів порівняно з базовим. Таким чином, при модифікації катіоноактивних олігомерів фталевим ангідридом суттєво посилюються їх адсорбційні та інгібіторні властивості.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, ізотерма адсорбції, поліелектроліт, інгібувальний ефект

ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИТОРНЫХ СВОЙСТВ КАТИОНОАКТИВНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ

АМИРУЛЛОЄВА Н. В., к. х. н.

Кафедра химии, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, г. Днепропетровск, Украина, 49600, тел. +38-050-453-03-99, e-mail: namirulloeva@ukr.net, ORCID ID : 0000-0002-3839-3976

Аннотация. Постановка проблемы. Синтетические водорастворимые катионоактивные полимеры являются перспективными компонентами регуляторов скорости электроосаждения металлов и промышленных ингибиторов коррозии благодаря их высокой эффективности, стабильности соединения, биodeградации и низкой токсичности. Вместе с тем, соединения этого класса содержат большое число гидрофильных групп, ограничивающих адсорбционную способность олигомеров на металлах. Альтернативным способом увеличения адсорбционной способности катионоактивных олигомеров может быть привитие функциональных групп, которые специфически взаимодействуют с поверхностью металла. **Результаты.** Получены экстремальные зависимости свободной энергии адсорбции модифицированных катионоактивных полиэлектролитов от степени прививки карбоксильных и ароматических функциональных групп на цинковом и железном электродах. Установлен рост взаимодействия модифицированного органического адсорбата с поверхностью металла при увеличении степени прививки функциональных групп. Показано уменьшение эффекта выжимания макромолекул растворителем на границу раздела фаз по мере роста степени прививки функциональных групп из-за увеличения гидрофильности макромолекул. Максимальное ингибирующее действие при коррозии цинка и железа в нейтральной и кислой средах проявляют полиэлектролиты, модифицированные ароматическими группами. Наблюдаемый эффект обусловлен, в основном, стерическим фактором торможения. **Цель работы** – исследование влияния природы заместителей и степени их прививки на адсорбционные и ингибиторные свойства катионоактивных полиэлектролитов. **Вывод.** Выявлен существенный рост ингибирующего действия модифицированных фталевым ангидридом полиэлектролитов по сравнению с базовым. Таким образом, при модификации катионоактивных олигомеров фталевым ангидридом можно существенно повысить их адсорбционные и ингибиторные свойства.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, изотерма адсорбции, полиэлектролит, ингибирующий эффект

RESEARCH INHIBITING PROPERTIES OF CATIONIC POLYELECTROLYTES IN THE PROCESSES OF CORROSION

AMIRULLOEVA N. V., *Cand. Sc. (Chem)*

Department of Chemistry, Higher Education Establishment Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, 24-a, Chernishevskogo str., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine, тел. +38-050-453-03-99, e-mail: namirulloeva@ukr.net, ORCID ID : 0000-0002-3839-3976

Summary. Raising of problem. Synthetic water-soluble cationic polymers are promising components of speed regulators and industrial metal plating of corrosion inhibitors due to their high efficiency, stability of the compound, low toxicity and biodegradability. However, the compounds of this class contain a large number of hydrophilic groups, oligomers limiting adsorption capacity for metals. An alternative way to increase the adsorption capacity of cationic oligomers may be grafted functional groups which specifically interact with the metal surface. **Results.** Obtained the extreme dependence of the free energy of adsorption of modified cationic polyelectrolyte on the degree of grafting and aromatic carboxyl functional groups on the zinc and iron electrodes. Installed growth modified organic adsorbate interaction with the metal surface with increasing degree of grafting of functional groups. Results Reduction of macromolecules squeezing solvent in the phase boundary as the degree of grafting of functional groups due to increased hydrophilic macromolecules. The maximal inhibitory action at zinc and iron corrosion in neutral and acidic environments polyelectrolytes exhibit modified aromatic groups. The observed effect is due mainly to steric inhibition factor. **Purpose.** the study of influence of the substituents and their degree of grafting on the adsorption properties of inhibiting cationic polyelectrolyte. **Conclusion.** A significant increase in the inhibitory effect of phthalic anhydride-modified polyelectrolyte compared to. Thus, in the modification of cationic oligomers phthalic anhydride can significantly increase their adsorption and inhibitory properties.

Keywords: surface-active substances, the adsorption isotherm, polyelectrolyte, inhibitory effect

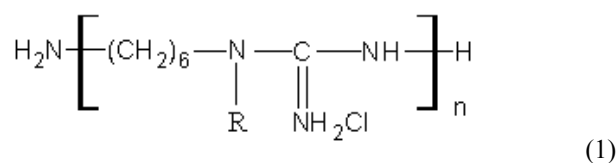
Вступ

Синтетичні водорозчинні катіоноактивні полімери – перспективні компоненти регуляторів швидкості електроосадження металів і промислових інгібіторів корозії завдяки їх високій ефективності, стабільності сполуки, біодеградації і низькій токсичності [1–3]. Разом із тим, сполуки цього класу містять велике число гідрофільних груп, що обмежують адсорбційну здатність олігомерів на металах. У [4–6] описано новий підхід до розроблення інгібувальних композицій на базі катіоноактивних поліелектролітів, заснований на формуванні в об'ємі розчину поліелектролітних комплексів. Асоціація олігомерів із низькомолекулярними поверхнево-активними речовинами викликає зменшення гідрофільно-ліпофільного балансу макрочасток і ріст їх адсорбції на різних границях розподілу фаз за рахунок ефекту гідрофобної гідратації. Альтернативним способом збільшення адсорбційної здатності катіоноактивних олігомерів може бути прищеплення функціональних груп, які специфічно взаємодіють із поверхнею металу.

Мета роботи – дослідження впливу природи заступників і ступеня їх прищеплення на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних олігомерів.

Матеріали і методики дослідження

Як об'єкти дослідження використовували полігексаметиленгуанідин-гідрохлорид (ПГ) і його похідні, отримані взаємодією з монохлороцтовою кислотою (ПГ-К) і фталевим ангідридом (1):



де R: $-\text{CH}_2\text{COOH}$ або $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Олігомери з різним ступенем прищеплення карбоксильних груп одержували взаємодією полігексаметиленгуанідину з монохлороцтовою кислотою при співвідношенні концентрацій функціональних груп макромолекули і модифікатора α (де $\alpha = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$).

У випадку модифікації ПГ фталевим ангідридом максимальний ступінь прищеплення склав 0,3.

Розчини готували на двічі дистильованій воді, неорганічні солі марки х.ч. додатково очищали перекристалізацією з наступним сушінням і прожарюванням. Адсорбцію олігомерів визначали кулоностатичним методом [7] на цинковому і залізному (залізо Армко) електродах. Метод дозволив визначити значення ємності подвійного електричного шару C_d і поляризаційного опору R_p при стаціонарному або рівноважному потенціалах електродів. На підставі залежності C_d від концентрації інгібітора по моделі двох рівнобіжних конденсаторів розраховували ступінь заповнення поверхні електрода органічним адсорбатом (θ):

$$\theta = \frac{C_d^0 - C_{di}}{C_d^0 - C_d'} \quad (2)$$

де C_d^0 , C_{di} ; – гранична адсорбційна ємність і ємність подвійного електричного шару електрода за відсутності інгібітора. Електроди оновлювали зрізом безпосередньо в розчині перед кожним виміром [8].

Значення поверхневого натягу на границі розчин/повітря одержували методом максимального тиску бульбашки [9]. Поверхневі надлишки визначали диференціюванням експериментальних даних з використанням рівняння Гіббса.

Всі дослідження проводили за $T = 293 \text{ K}$. $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ використовували як фоновий електроліт.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рисунку 1 показано ізотерми адсорбції олігомерів на цинковому і залізному електродах, що виявилися лінійними в координатах Ленгмюра. На підставі цих даних розраховано значення констант адсорбційної рівноваги модифікованих олігомерів (В), які були істотно вищі аналогічних величин для базового полігексаметиленгуанідину (табл. 1). Максимальною адсорбційною здатністю на цинковому і залізному електродах володіли

макромоллекули з прищепленими ароматичними групами.

Значення констант адсорбційної рівноваги олігомерів на цинковому електроді були істотно нижчі відповідних величин на електроді із заліза Армко. Можливо, що ці ефекти пов'язані зі зміною взаємодії функціональних груп олігомерів із поверхнею електродів і розчинником. У загальному випадку вільна енергія адсорбції органічних речовин на металі складається з таких складових [10]:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G}_0^0 &= \overline{\Delta G}_{A/Me}^0 + \overline{\Delta G}_{A/P}^0 - \overline{\Delta G}_{P/Me}^0 \\ &\approx \overline{\Delta G}_{A/Me}^0 + \overline{\Delta G}_{A/B}^0 - \overline{\Delta G}_{P/Me}^0 \end{aligned} \quad (3)$$

де $\overline{\Delta G}_{A/P}^0$ – енергія взаємодії органічної речовини з розчинником, що приблизно відповідає вільній енергії адсорбції ПАР на границі розчин/повітря ($\overline{\Delta G}_{A/B}^0$), $\overline{\Delta G}_{A/Me}^0$, $\overline{\Delta G}_{P/Me}^0$ – енергії взаємодії адсорбату і розчинника з металом, відповідно.

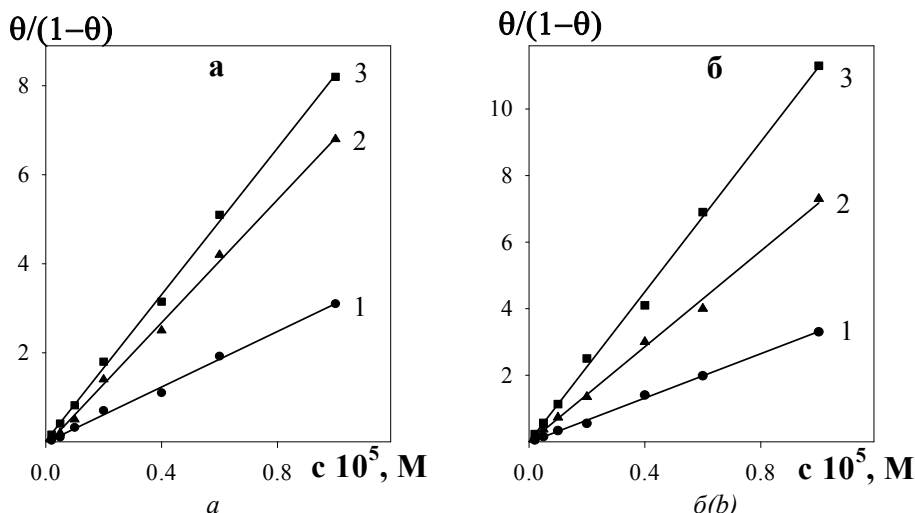


Рис. 1. Ізотерми адсорбції олігомерів на цинковому (а) і залізному (б) електродах: 1 – ПГ; 2 – ПГ-К; 3 – ПГ-Б / Fig. 1. Adsorption isotherms of polyelectrolytes on the zinc (a) and the Armco-iron (b) electrodes: 1 – PG; 2 – PG-K; 3 – PG-B

Таблиця 1

Параметри адсорбції модифікованих поліелектролітів на різних границях розподілу фаз / Settings modified polyelectrolyte adsorption on different coasts distribution phase

Границя розподілу фаз	ПГ		ПГ-К ($\alpha = 0,5$)		ПГ-Б ($\alpha = 0,3$)	
	$B \cdot 10^{-6}$, л/моль	$-\Delta \overline{G}_0^0$, кДж/моль	$B \cdot 10^{-6}$, л/моль	$-\Delta \overline{G}_0^0$, кДж/моль	$B \cdot 10^{-6}$, л/моль	$-\Delta \overline{G}_0^0$, кДж/моль
Р-н/повітря	0,65	42,4	0,55	42,0	0,59	42,2
Р-н/Fe	0,33	40,7	0,73	42,7	1,13	43,7
Р-н/Zn	0,13	38,5	0,70	42,6	0,84	43,0

Величини вільної енергії адсорбції поліелектролітів на границі розчин/повітря визначали експериментально із застосуванням методу максимального тиску бульбашки. Із наведених на рисунку 2 даних випливає, що найбільше зниження поверхневого натягу спостерігалось за присутності базового олігомера, а

прищеплення до нього додаткових функціональних груп спричинювало зменшення поверхневої активності макрочасток, причому більшою мірою за наявності в них карбоксильних груп. Енергія взаємодії адсорбату з поверхнею металевих електродів була розрахована за рівнянням (3)

з урахуванням значень $\Delta\bar{G}_{A/B}^0$ (табл. 1), знайдених на підставі даних (рис. 2), і з використанням величин енергії взаємодії розчинника з поверхнею заліза і

цинку, рівних $-57,8$ та $-10,7$ кДж/моль, відповідно [11].

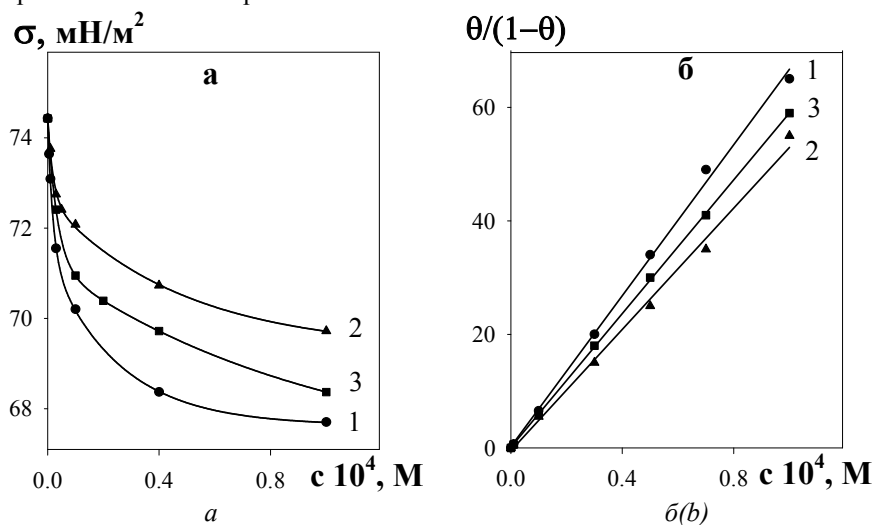


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу від концентрації олигомерів (а) та ізотерми адсорбції (б) на границі розчин/повітря: 1 – ПГ; 2 – ПГ-К; 3 – ПГ-Б / Fig. 2. The dependence of surface tension vs. concentration of oligomers (a) and adsorption isotherms (b) on the interface of the solution/air: 1 – PG; 2 – PG-K; 3 – PG-B

Аналіз отриманих результатів показав, що ця взаємодія більша для модифікованих олигомерів і істотно зростає при переході від цинкового до залізного електрода (табл. 2). Для оцінки впливу ступеня прищеплення функціональних груп на адсорбційні характеристики олигомерів на цинковому електроді отримано ізотерми адсорбції карбоксилумісних сполук із різною α (рис. 3). Виявилось, що із зростанням α значення константи адсорбційної рівноваги поліелектроліту спочатку зростає, проходить через максимум при $\alpha = 0,5$, а потім спадає (табл. 3).

Таблиця 2

Значення енергії взаємодії олигомерів із поверхнею металевих електродів / The value of the interaction energy oligomers with the surface metal electrodes

Об'єкт	$-\Delta\bar{G}_{Fe/\Lambda}^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{G}_{Zn/\Lambda}^0$, кДж/моль
ПГ	55,0	9,0
ПГ-К	57,4	11,3
ПГ-Б	58,3	11,5

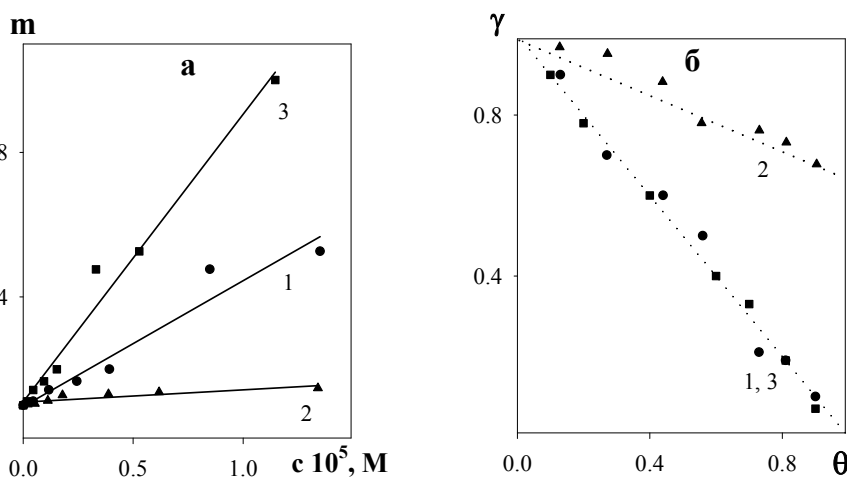


Рис. 3. Залежності коефіцієнта гальмування від концентрації поліелектролітів (а) та інгібувального ефекту від ступеня заповнення (б): 1 – ПГ; 2 – ПГ-К; 3 – ПГ-Б / Fig. 3. The dependence of braking coefficient vs. the concentration of polyelectrolytes (a) and inhibitory effect vs. the coverage (b): 1 – PG; 2 – PG-K; 3 – PG-B

Екстремальна залежність B и $\Delta\bar{G}_0^0$ від α може бути пов'язана з різними тенденціями в змінах величин $\Delta\bar{G}_{A/P}^0$ і $\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$.

У випадку збільшення вмісту карбоксильних груп в олігомері виявлено зниження поверхневої активності і константи адсорбційної рівноваги на границі розчин/повітря (табл. 4). Знайдені значення граничної адсорбції модифікованих поліелектролітів (A_∞) зменшувалися в міру росту ступеня модифікації (табл. 4), що пов'язано зі збільшенням площі, яку займає молекула на границі розподілу фаз.

Таблиця 3

Параметри адсорбції олігомерів із різним ступенем прищеплення карбоксильних груп на цинковому електроді / Options adsorption oligomers with varying degrees of grafting carboxyl groups on the zinc electrode

Параметри	Ступінь прищеплення					
	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$B \cdot 10^{-6}$, л/моль	0,13	0,34	0,56	0,7	0,48	0,45
$-\Delta\bar{G}_0^0$, кДж/моль	38,5	40,8	42,0	42,6	41,7	41,5
$-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$, кДж/моль	6,78	9,16	10,41	11,29	11,33	11,94

Таблиця 4

Параметри адсорбції олігомерів із різним ступенем прищеплення карбоксильних груп на границі розчин-повітря / Options adsorption oligomers with varying degrees of grafting carboxyl groups on the border of the solution-air

Параметри	Ступінь прищеплення					
	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$B \cdot 10^{-6}$, л/моль	0,65	0,64	0,63	0,55	0,37	0,27
$A_\infty \cdot 10^6$, моль/м ²	1,03	0,99	0,94	0,74	0,69	0,64
$-\Delta\bar{G}_{A/B}^0$, кДж/моль	42,39	42,35	42,31	41,98	41,02	40,25
ГЛБ	3,68	3,87	4,25	4,64	5,02	5,41

Зниження адсорбції модифікованих монохлороцтовою кислотою макромолекул може бути зумовлене збільшенням їх гідрофільності і зменшенням виштовхування розчинником на границю розподілу фаз. Для перевірки цього припущення розраховано значення ГЛБ елементарних ланок олігомерів [10]:

$$ГЛБ_{ПAB} = 7 + \sum (ГЛБ)_Г - \sum (ГЛБ)_Л, \quad (4)$$

де $\sum (ГЛБ)_Г$ – сума значень ГЛБ усіх гідрофільних груп; $\sum (ГЛБ)_Л$ – сума значень ГЛБ ліпофільних (гідрофобних) груп.

Виявилось, що із зростанням вмісту карбоксильних груп значення ГЛБ для елементарної ланки олігомера збільшується майже в 1,5 раза (табл. 4). Розрахунки енергії взаємодії макромолекул із поверхнею цинку з використанням рівняння (3) показали, що ця взаємодія зростає із збільшенням вмісту карбоксильних груп у поліелектроліті (табл. 3).

Очевидно, екстремальний вигляд залежності величини вільної енергії адсорбції олігомерів ($\Delta\bar{G}_0^0$) від α (табл. 2) пов'язаний як із збільшенням енергії взаємодії карбоксилумісних полігуанідинів із цинком (табл. 3), так і зі зменшенням виштовхування макромолекул розчинником (табл. 4).

Оцінювання зміни швидкості корозії заліза і розряду іонів цинку на цинковому електроді при адсорбції олігомерів проводилося з використанням значень поляризаційних опорів, вимірюваних кулоностатичним методом. Коефіцієнт гальмування (m) та інгібувальний ефект (γ) олігомерів визначали відношенням значень поляризаційного опору, вимірюваних у розчинах, які містять i -у концентрацію поліелектроліту (R_i), і без нього (R_0):

$$\gamma = 1/m = R_0 / R_i. \quad (5)$$

Аналіз отриманих даних показує (рис. 3), що при збільшенні концентрації олігомерів коефіцієнт гальмування розряду іонів цинку і розчинення заліза зростає, причому більш інтенсивно у випадку макромолекул, модифікованих ароматичними групами. Мінімальний ефект спостерігався під час перебігу процесів розряду іонізації металів за присутності олігомерів із прищепленими карбоксильними групами у розчині, не зважаючи на те, що їх адсорбційна здатність істотно вища, ніж у ПГ. Аналогічні закономірності спостерігалися при розчиненні заліза Армко за присутності модифікованих олігомерів.

Для коректної інтерпретації ефектів, що спостерігаються, необхідно провести зіставлення кінетичних параметрів електрохімічних реакцій в умовах постійного заповнення поверхні електродів органічним адсорбатом. Порівняння значень γ в умовах $\theta = \text{const}$ показало істотне зниження інгібувальної дії карбоксилумісних олігомерів порівняно з базовим поліелектролітом (рис. 3).

Якщо процес розчинення металу лімітується уповільненим переносом заряду, то залежність ступеня інгібування електродної реакції органічним адсорбатом від ступеня заповнення включає два члени [12]:

$$\ln \gamma = r \ln(1 - \theta) - f(\theta), \quad (6)$$

де $r \ln(1 - \theta) = \Delta(\Delta S^\ddagger)/R$ – функція, пов'язана зі зміною конфігураційної ентропії активації

(стеричний фактор), а $f(\theta)$ – член рівняння, що враховує зміни в енергії активації процесу, пов'язані з можливими взаємодіями реагенту в поверхневому шарі і зміною потенціалу в площині локалізації активованого комплексу (активаційний фактор інгібування); r – коефіцієнт заміщення розчинника електроактивним компонентом на поверхні електрода.

Другий член рівняння (6) може мати різну математичну форму залежно від припущень, закладених в основу моделі інгібування [12; 13]. Експериментально спостерігається зменшення інгібувальної дії модифікованого монохлороцтовою кислотою полігуанідину порівняно з базовим олігомером, що може бути зумовлено зниженням енергії активації процесу, пов'язаного із можливою зміною заряду макрочастинок через дисоціацію карбоксильних груп у нейтральному середовищі.

Зміна активаційного фактору інгібування може перекидати зростання стеричного чинника гальмування і спричинювати, незважаючи на збільшення адсорбції модифікованих олігомерів, зниження коефіцієнта гальмування та інгібувальної дії порівняно з базовим поліелектролітом.

Висновки

Прищеплення карбоксильних і ароматичних груп до полігексаметилен-гуанідингідрохлориду викликає зростання адсорбційної здатності

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. Образцов В. Ингибиторы кислотной коррозии стали: проблемы и перспективы / В. Образцов, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – Т. 2, № 4. – С. 757–762.

Obraztsov V., Danylov F. *Ynhybytory kyslotnoi korrozii staly: problemy u perspektivy* [Acid corrosion inhibitors are: problems and prospects]. Physico-chemical mechanics of materials. 2004. Vol. 2, no. 4. Pp. 757–762. (in Russian).

2. Кузнецов, Ю. И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю. И. Кузнецов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 122–131.

Kuznetsov Yu. I. *Sovremennoe sostoianye teoryi ynhybyrovaniya korrozii metallov* [The present state of the theory of inhibiting corrosion of metals]. Protection of Metals. 2002. Vol. 38, no. 2. Pp. 122–131. (in Russian).

<http://www.maik.ru/cgi-bin/list.pl?page=zamet>

3. Плетнев М. А. Поверхностные и объемные эффекты в ингибировании кислотной коррозии металлов / М. А. Плетнев, С. М. Решетников // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 132–138.

Pletnev M. A., Reshetnykov S. M. *Poverkhnostnye y ob'emnye efekty v ynhybyrovaniyu kyslotnoi korrozii metallov* [Surface and volume effects in inhibiting acid corrosion of metals]. Protection of Metals. 2002. Vol. 38, no. 2. Pp. 132–138. (in Russian).

<http://www.maik.ru/cgi-bin/list.pl?page=zamet>

4. Образцов В. Поверхнево-активные та інгібуючі властивості полікомплексів на основі поліалкіленгуанідину / В. Образцов, Г. Баліоз, Ф. Данилов

поліелектролітів на цинковому і залізному електродах, що пов'язано з посиленням взаємодії макрочастинок із поверхнею металів. Цей ефект більшою мірою виявляється у випадку сполук із прищепленими ароматичними групами.

Виявлено істотне зростання інгібувальної дії модифікованих фталевим ангідридом олігомерів порівняно з базовим поліелектролітом за однакових концентрацій, що пов'язано з відмінностями в їх адсорбційній здатності. Залежності інгібувальної дії від ступеня заповнення електродів при розряді іонів цинку та іонізації заліза описувалися моделлю «блокування». Таким чином, модифікацією катіоноактивних олігомерів фталевим ангідридом можна суттєво підвищити їх адсорбційні та інгібіторні властивості.

Виявлено істотне зниження інгібувальної дії модифікованих монохлороцтовою кислотою олігомерів порівняно з базовим поліелектролітом, що пов'язано з дисоціацією карбоксильних груп у нейтральному середовищі і зміною електростатичної складової гальмування розряду іонів металу. Очевидно, зниження активаційного чинника гальмування домінує над ефектом зростання стеричної складової інгібувальної дії при розряді іонів металів, що робить недоцільним прищеплення карбоксильних груп до катіоноактивних поліелектролітів.

// Вісник Львівського університету. – 2002. – Т. 1, № 42. – С. 17–20.

Obraztsov V., Balioz G., Danilov F. *Poverkhnevo-aktyvni ta inhibuyuchi vlastyvoli polikompleksiv na osnovi polialkilenhuanidynu* [Surface-active properties and inhibuyuchi polikompleksiv on the basis polialkilenhuanidynu]. The Lviv University Herald. 2002. Vol. 1, no. 42. Pp. 17–20. (in Ukrainian).

http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&S21S_TN=1&S21REF=10&S21FMT=juu_all&C21COM=S&S21C_NR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=I=&S21COLORT_ERMS=0&S21STR=%D0%9628852:%D0%A5

5. Образцов В. Закономерности утворення і фізико-хімічні властивості поліелектролітних комплексів як інгібіторів корозії / В. Образцов, Н. Амируллоєва, Г. Баліоз // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 6. – С. 35–40.

Obraztsov V., Amirulloieva N., Balioz G. *Zakonomirnosti utvorennia i fizyko-khimichni vlastyvoli polielektrolitnykh kompleksiv yak inhibitoriv korozii* [Laws of formation and physicochemical properties of polyelectrolyte complexes as corrosion inhibitors]. Physico-chemical mechanics of materials. 2007. No. 6. Pp. 35–40. (in Ukrainian).

<http://ipm.lviv.ua/pcmm/>

6. Данилов Ф. Полиэлектролитные комплексы – новый подход к разработке ингибиторов коррозии / Ф. Данилов, В. Образцов, Н. Амируллоєва, С. Данилов, А. Баліоз // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – № 7. – С. 501–506.

Danylov F., Obraztsov V., Amirulloieva N., Danylov S., Balyoz A. *Polyelektrolitnye komplekсы – novyi podkhod k razrabotke ynhybytorov korrozii* [Polyelektrolitnye

complexes – new approach for the development unhybytorov corrosion]. Physico-Chemical Mechanics of Materials. 2008. No. 7. Pp. 501–506. (in Russian).

<http://ipm.lviv.ua/pcmm/>

7. Образцов В. Б. Автоматизированная система для кулоностатических измерений / В. Б. Образцов, А. Г. Капитонов, Ю. А. Парфенов, Ф. И. Данилов // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 10. – С. 1378–1380.

Obraztsov V. B., Kapitonov A. G., Parfyonov Yu. A., Danylov F. I. *Avtomatyzyrovannaia sistema dlia kulonostatycheskykh yzmerenyi* [The automated system for coulometric measurement]. Electrochemistry. 1991. Vol. 27, no. 10. Pp. 1378–1380. (in Russian).

<http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1494348>

8. Зелинский А. Г. Твердый электрод с обновляемой путём среза поверхностью / А. Г. Зелинский, Р. Ю. Бек // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 1. – С. 66–70.

Zelynskiy A. N., Bek R. Yu. *Tverdyi elektrod s obnovliaemoi putem sreza poverkhnosti* [The solid electrode updated by the cut surface]. Electrochemistry. 1985. Vol. 21, no. 1. Pp. 66–70. (in Russian).

<http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1494348>

9. Лавров И. С. Практикум по коллоидной химии / И. С. Лавров. – Москва : Высшая школа, 1983. – 218 с.

Lavrov I. S. *Praktikum po kolloidnoi khimii* [Workshop on colloidal chemistry]. Moscow: Higher School, 1983. 218 p. (in Russian).

http://library.kpi.ua:8991/F/BGCXNF5X562V6YAAAYD4CGY2D715Q7DIH6Y6B2QU1BYLRLLD37T-06030?func=full-set-set&set_number=025456&set_entry=000001&format=999

10. Электрохимические процессы в растворах органических соединений / Б. Б. Дамаскин, Л. Н. Некрасов, О. А. Петрий, Б. И. Половченко,

Е. В. Стенина, Н. В. Федорович. – Москва : МГУ, 1985. – 311 с.

Damaskin B., Nekrasov L. N., Petryi O. A., Polovchenko B. I., Stenyna Ye. V., Fedorovich N. V. *Elektrokhymicheskiye protsessy v rastvorakh organicheskyykh soedyneni* [Electrochemical processes in solutions of organic compounds]. Moscow : MSU, 1985. 311 p. (in Russian).

<http://www.twirpx.com/file/1380597/>

11. Афанасьев Б. Н. Влияние природы металла на адсорбцию поверхностно-активных веществ из водных растворов / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова, О. Р. Яковлева // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 3. – С. 229–237.

Afanasev B. N., Akulova Yu. P., Yakovleva O. R. *Vlyaniye prirody metalla na adsorbtsiyu poverkhnostno-aktyvnykh veshchestv yz vodnykh rastvorov* [Influence of the nature of the metal on the adsorption of surfactants from aqueous solutions]. Protection of Metals. 2001. Vol. 37, no. 3. Pp. 229–237. (in Russian).

<http://www.maik.ru/cgi-bin/list.pl?page=zamet>

12. Danilov F., Obraztsov V., Kapitonov A. The inhibiting effect of the organic substances on polycrystalline and amalgam electrodes. J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 552. Pp. 69–76. (in English).

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ShoppingCartURL&method=add&eid=1-s2.0-S0022072803001827&ts=1449912171&md5=518347238747cbe676564a2d71ae10a4

13. Danilov F. I., Obraztsov V. B., Amirulloeva N. V. Adsorption and inhibition properties of associates based on water-soluble polymers. Russian journal of electrochemistry. 2010. Vol. 46, no. 10. Pp. 1175–1181.

<http://link.springer.com/article/10.1134/S1023193510100137>

Стаття рекомендована до публікації д-ром хім. наук, проф. С. І. Нейковським (Україна); д-ром техн. наук, проф. С. І. Нефьодовим (Україна).

Надійшла до редколегії 22.11.2015.

Прийнята до друку 25.11.2015