

УДК 620.197.3

В. І. Воробйова, аспірант

О.Е. Чигиринець, д-р техн. наук

Ю.Ф. Фатєєв, канд. хім. наук

НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

Г.О. Татарченко, д-р техн. наук

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля, м. Луганськ, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНОЇ ПЛІВКИ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ ІЗ ПАРОВОЇ ФАЗИ ЕКСТРАКТУ ШИШОК ХМЕЛЮ

В.И. Воробьева, аспирант

Е.Э. Чигиринец, д-р техн. наук

Ю.Ф. Фатеев, канд. хим. наук

НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

Г.О. Татарченко, д-р техн. наук

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, г. Луганск, Украина

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ ЭКСТРАКТА ШИШЕК ХМЕЛЯ

Viktoriia Vorobiova, PhD student

Olena Chyhyrynets, Doctor of Technical Sciences

Yurii Fatieiev, PhD in Chemical Sciences

NTUU «KPI», Kyiv, Ukraine

Halyna Tatarchenko, Doctor of Technical Sciences

Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Luhansk, Ukraine

FEATURES OF FORMATION OF PROTECTIVE FILMS ON THE METAL SURFACE FROM THE VAPOR PHASE OF THE HOP CONES EXTRACT

На підставі даних газової хромато-мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії досліджено зміну якісного хімічного складу екстракту шишок хмелю в процесі самочинного випаровування. Встановлено, що в першу чергу випаровуються кетони, альдегіди, терпени та їх кисневмісні похідні. Далі відбувається сумісне випаровування флавоноїдів та залишку вищезазначених органічних сполук. З'ясовано залежність між порядком випаровування летких сполук екстракту та захисними властивостями адсорбційної плівки. Визначено, що екстракт шишок хмелю є летким інгібітором корозії змішаного типу, який гальмує як катодну, так і анодну реакції корозійного процесу. Оптимальним та достатнім часом для формування захисної плівки на поверхні металу є попереднє оброблення зразка протягом 48 годин у паровій фазі екстракту рослинної сировини.

Ключові слова: леткий інгібітор, атмосферна корозія, сталь, екстракт шишок хмелю.

На основании данных газовой хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии исследовано изменение качественного химического состава экстракта шишек хмеля в процессе самопроизвольного испарения. Установлено, что в первую очередь испаряются кетоны, альдегиды, терпены и их кислородсодержащие производные. Далее происходит совместное испарение флавоноидов и остатка вышеуказанных органических соединений. Выяснена зависимость между порядком испарения летучих соединений экстракта и защитными свойствами адсорбционной пленки. Выяснено, что экстракт шишек хмеля является летучим ингибитором коррозии смешанного типа, который тормозит как катодную, так и анодную реакции коррозионного процесса. Оптимальным и достаточным временем для формирования защитной пленки на поверхности металла является предварительная обработка образца в течение 48 часов в паровой фазе экстракта растительного сырья.

Ключевые слова: летучий ингибитор, атмосферная коррозия, сталь, экстракт шишек хмеля.

Based on the data of gas chromatography - mass - spectrometry and IR - spectroscopy studies changes in the chemical composition of high-quality extract of hop cones in the process of spontaneous evaporation. It has been established that mainly evaporate ketones, aldehydes, terpenes and oxygenated derivatives thereof. Further co- evaporation takes place and the remainder of the above flavonoid organic compounds .The last go over into gas-vapour phase phenol and carboxylic acid. The interrelation between the order of evaporation of volatile compounds extract and protective properties of the adsorption films was investigated. Based on the study of the kinetics of the electrode reactions found that the extract of hop cones is a volatile corrosion inhibitor of the mixed type that inhibits both the cathode and the anode reaction of the corrosion process. Optimal and sufficient time to form a protective film on the metal surface is pre- treatment of the sample for 48 hours in a vapour phase feedstock vegetable extract.

Key words: volatile corrosion inhibitor, atmospheric corrosion, steel, extract of hop cones.

Вступ. Нині особливе місце серед інгібіторів атмосферної корозії займають леткі або парофазні (ЛПАК), які, випаровуючись при температурі навколишнього середовища, у

вигляді пари досягають металу і, адсорбуючись на його поверхні, забезпечують надійний захист металевому виробу [1]. Актуальним є питання створення нових парофазних інгібіторів атмосферної корозії, що відрізняються не тільки простотою отримання та ефективністю інгібування, але й екологічною безпекою. Тому на сьогодні для створення протикорозійних засобів перспективним є використання рослинної сировини, що вже є джерелом природно синтезованих органічних сполук, які відрізняються не тільки безпечністю, але й щорічною поновлюваністю та низькою собівартістю. Так, авторами було встановлено [2], що джерелом протикорозійно активних органічних сполук для створення ЛПАК може слугувати Хміль звичайний – *Humulus lupulus L.* Показано, що ізопропанольний екстракт шишок хмелю забезпечує ефективний протикорозійний захист сталі від атмосферної корозії [3].

Загально визнано [1], що формування адсорбційної плівки з газопарової фази ЛПАК може відбуватися протягом деякого часу. При цьому швидкість процесу формування захисної плівки та її захисні властивості будуть залежати як від хімічної природи складових композиції леткого інгібітора, так і від властивостей поверхні. Оскільки авторами встановлено [2], що газопарова фаза екстракту шишок хмелю має багатоконпонентний склад, то напевно, що й випаровування летких сполук ізопропанольного екстракту буде відбуватись у певній послідовності залежно від фізико-хімічних властивостей його складових сполук. Ймовірно це, у свою чергу, буде позначатися й на захисних властивостях адсорбційної плівки, що формується на поверхні металу, залежно від часу експозиції зразка в паровій фазі екстракту. Тому метою роботи стало визначення компонентів рослинних екстрактів, які вносять основний внесок у формування захисного шару завдяки дослідженню зміни складу екстракту в процесі випаровування його летких сполук та захисних властивостей сформованої плівки на поверхні металу залежно від часу її формування.

Методика експерименту. Для екстрагування хімічно активних речовин з рослинної сировини використали ізопропіловий спирт (співвідношення 1 г сухої маси на 10 мл розчинника). Компонентний склад летких речовин рослинного екстракту вивчали методом хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) на газовому хроматографі FINIGAN FOCUS з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Відносний кількісний вміст хімічних компонентів екстракту розраховували методом внутрішньої нормалізації площ піків без коригувальних коефіцієнтів чутливості. Реєстрацію ІЧ-спектрів екстрактів рослинної сировини здійснювали на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Jasco FT/IR – 4000. Умови дослідження такі: діапазон реєстрації спектра – 4000 – 400 см⁻¹; роздільна здатність – 4 см⁻¹; кількість сканів – автоматично; швидкість сканування – 1 мм/с; режим сканування – у прохідному світлі; детектор – TGS. Для досліджень були взяті свіжоприготовані ізопропанольні екстракти та екстракти після витримки протягом 24, 48, 72 та 96 годин на відкритому повітрі за температури 25 °С. Для природного випаровування об'єм екстракту становив 10 мл, площа дзеркала поверхні випаровування – 1 см².

Поляризаційні електрохімічні дослідження проводили на установці, що включає потенціостат ПИ-50-1 та програматор ПР-8 у потенціостатичному режимі. Значення потенціалу задавали від стаціонарного потенціалу із заданим кроком в анодну і катодну області. Потенціали вимірювали відносно насиченого сульфатно-закисного електрода порівняння, переводячи потім дані у нормальну водневу шкалу. Дослідження проводили у трьохелектродній електрохімічній комірці з об'ємом робочого розчину 60 мл, що складалась з робочого електрода із сталі Ст 3 циліндричної форми з площею 0,385 см², запресованого у тефлон, електрода порівняння – сульфатно-закисного, а також допоміжного електрода – платинового. Робочий електрод перед обробленням у парі ЛПАК механічно полірували і знежирювали етиловим спиртом. Особливістю цієї роботи було те,

що електрохімічні вимірювання проводили не при повному зануренні зразка в об'єм електроліту, а при його розміщенні у поверхневому шарі робочого розчину перпендикулярно до дзеркала поверхні під час занурення приблизно на 1-2 мм (ГОСТ 9.509–89), що дозволяє більш точно змодельювати умови атмосферної корозії металу, що створюються у тонких шарах електроліту. Також слід зазначити, що при вимірюваннях використовувався спеціально виготовлений капіляр для електрода порівняння, що був підведений до робочої поверхні електрода. У роботі досліджували електрохімічну поведінку сталі після формування захисної плівки протягом 24, 48, 96 та 72 годин у присутності однакової кількості інгібітора в замкнутому об'ємі.

Результати досліджень та їх обговорення. Аналіз поляризаційних кривих (рис. 1) показав, що досліджуваний екстракт шишок хмелю є летким інгібітором корозії змішаного типу, що гальмує як катодну, так і анодну реакції корозійного процесу, а оптимальним та достатнім часом для формування захисної плівки на поверхні металу є попереднє оброблення зразка протягом 48 годин у паровій фазі екстракту рослинної сировини.

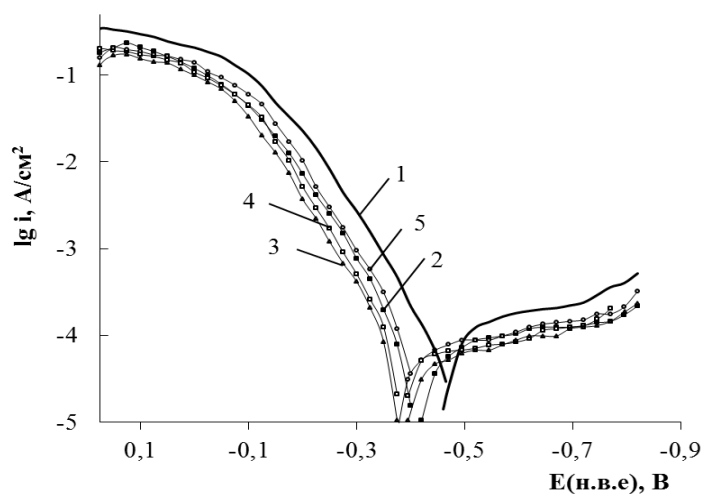


Рис. 1. Анодні (1–5) і катодні поляризаційні криві на сталі Ст3 у розчині 1 н Na_2SO_4 без (1) і з плівкою, отриманою після формування 24, 48, 72, 96 годин (2–5) у паровій фазі екстракту шишок хмелю

Незалежно від часу оброблення сталі леткий інгібітор в умовах вільної корозії впливає переважно на анодний процес розчинення сталі, незначно зміщуючи стаціонарний потенціал у позитивний бік. Однак під час накладення поляризації сформована попередньо захисна плівка більшою мірою гальмує катодну реакцію корозійного процесу, ніж анодну. Так, після попереднього оброблення зразка екстрактом шишок хмелю протягом 24 годин спостерігається зсув анодної поляризаційної кривої у напрямку більш позитивних потенціалів (рис. 1).

Величина анодної поляризації сталі при $i = 0,175 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ становить 0,03 В, а катодної поляризації при тій же щільності струму сягає -0,12 В (рис. 2). На катодній поляризаційній кривій спостерігається зменшення значення густини струму в катодній області в 2,37 рази. Сталь, попередньо оброблена екстрактом шишок хмелю протягом 48 годин, має більш позитивне значення безструмового потенціалу ($E_{\text{ст}} = -0,430 \text{ В}$), менший струм анодного розчинення. При цьому спостерігається максимальна поляризація електрода та інгібуюча ефективність захисної плівки (рис. 2).

Так, величина анодної поляризації сталі після оброблення леткими сполуками екстракту шишок хмелю становить 0,07 В, а величина катодної поляризації сягає -0,13 В, що свідчить про більше гальмування катодного процесу.

На катодній поляризаційній кривій спостерігається ще більш помітне зменшення значення густини катодного струму (в 3 рази) у порівнянні зі зразком, не обробленим

інгібітором (рис. 2, а). З подальшим збільшенням часу оброблення металу до 72 та 96 годин спостерігається незначне зменшення захисних властивостей плівки.

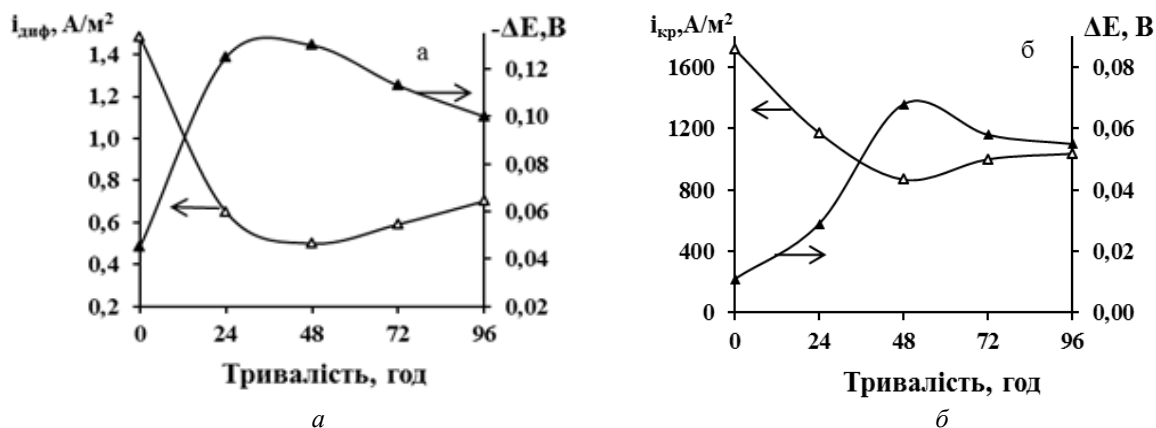


Рис. 2. Залежність густини струму для катодної області (i_k) (а) та для анодної області (при $E = -0,3В$) (а) (б) і електродної поляризації (ΔE) на Ст3 у розчині 1 н Na_2SO_4 залежно від тривалості оброблення сталі в паровій фазі рослинних екстрактів

Отже, аналіз поляризаційних кривих показує, що залежність фізико-хімічних властивостей плівок, утворених на поверхні сталі протягом різного часу витримки в парі легких компонентах шишок хмелю, має екстремальний характер. Слід зазначити, що оброблення зразків індивідуально в атмосфері ізопропанольного екстракту не приводить до інгібування корозійного процесу.

До того ж авторами [2] в більш ранніх дослідженнях було встановлено, що екстракт шишок хмелю є сумішшю органічних сполук, серед яких домінують флавоноїди, а саме кемпферол (1,1 %) та кверцетин (2,5 %), тимол (12,3 %); а також ментол (7,4 %), карвакрол (3,7 %), ванілін (7,0 %); карбонові та фенолкарбонові кислоти: масляна (1,3 %), валер'янова (4,7 %), лінолева (0,3 %), олеїнова (3,1 %); кетони: ундекан-2-он (5,3 %), 2-бутанон (4,4 %), 3-гідроксиметил (0,5 %), 2-тридеканон (1,0 %). Тому доцільним було дослідження зміни складу екстракту в процесі випаровування його легких сполук для вивчення особливостей динамічного процесу формування плівки.

Методом газової хромато-мас-спектрометрії (рис. 3) та ІЧ-спектроскопії (табл.) була досліджена зміна складу рідкої фази у часі випаровування свіжоприготовлених ізопропанольних екстрактів шишок хмелю, а також нелеткі залишки, утворені після випаровування екстракту. Для вихідного екстракту шишок хмелю характерні смуги поглинання в області $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, що, вірогідно, свідчить про наявність міжмолекулярного водневого зв'язку.

З аналізу представлених даних також видно, що в екстракті наявні аліфатичні CH_3 -і CH_2 -групи, про що свідчать смуги поглинання в області $2930\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ (валентні коливання CH_3 - й CH_2 -груп) і області $1463\text{--}1377\text{ см}^{-1}$ (деформаційні коливання). Також на спектрі наявні характерні смуги поглинання в області $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$, які також відносяться до коливань ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку C-H, а також деформаційні коливання $1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, які відповідають спиртовим групам).

В області $1400\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ проявляється інтенсивна смуга поглинання, пов'язана з деформаційними коливаннями групи-OH, що підтверджує наявність в екстракті стероїдів, а саме ситостеролу та кампестеролу, що відносяться до тетрациклічних спиртів, а також підтверджує наявність в екстракті одноненасичених дитерпенових спиртів. Інтенсивне поглинання $\nu(O-H)$ і $\nu(C-O)$ в області $1420\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ вказує на наявність карбонових кислот у досліджуваному екстракті. Так само смуги поглинання в області $3550\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ відносяться до пов'язаних валентних коливань спиртів, фенолів та вуглеводів,

що свідчить про наявність цих сполук у досліджуваному екстракті і збігається з даними ранніх досліджень газової хромато-мас-спектрометрії [2]. З наведених даних (рис. 3) видно, що після 24 годин самочинного випаровування екстракту якісний склад летких сполук значно відрізняється від вихідного зразка.

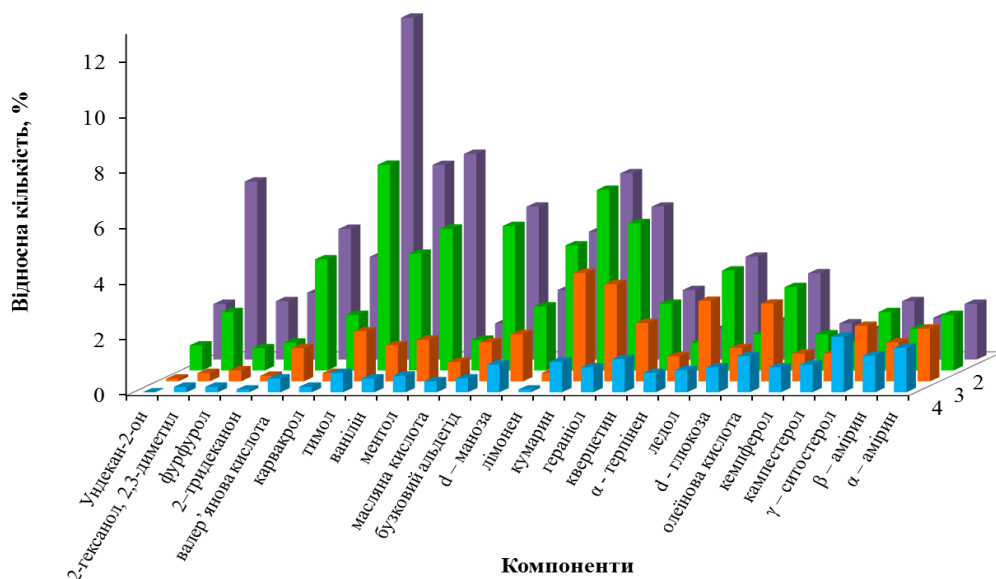


Рис. 3. Хроматограма вихідного складу екстракту шишок хмелю (1) та після 24–72 (2–4) годин самочинного випаровування летких сполук

Таблиця

Віднесення смуг поглинання (см^{-1}) в ІЧ-спектрах екстрактів шишок хмелю

Смуги поглинання функціональних груп		Екстракт шишок хмелю	Склад після випаровування, годин			
			24	48	72	96
ν_{OH} - валентні δ_{OH} - деформаційні	3650–3590 1450–1250	1388, 1377, 1365, 1299, 1319, 1365	1114 1126 1291	1280 1290 1380	1300 1344 1389	1363, 1271
ν_{OH} - пов'язані Н зв'язком	3550–3200 2700–2500 (широка)	3314	3306	3292	3292	3299
$\nu_{\text{C-H}}$ sp^3 $\nu_{\text{оснз}}$	2975-2810 (сильні)	2927, 2968, 2875	2919 2917 2967	2917 2810 2897	2915, 2936	2900, 2920
δ C-H sp^3	1470–1430 (середні) 1380-1370 (сильні)	1463 1377	1484 1370	1420, 1358	1437, 1363	1406 1350
$\nu_{\text{C=O}}$ (2 смуги)	2900–2820 (слабка) 2775–2700 (слабка)	2875	2869 2967 2921	2860	2847	2840
$\delta(\text{=CH}_2)$ sp^2	1420–1410 995–985 915–905	949	949	–	–	940 876
$\nu_{\text{C=O}}$ $\nu(\text{CPh})$ ацени	1750–1600	1609	1597 1738	1600	1772	1698
$\nu_{\text{C=O}}$	1705–1600	1609	–	–	–	1607
$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ Полуторні	1470–1430	1463	–	–	1491	–

Відносна кількість майже всіх компонентів зменшується, що може свідчити про певне випаровування майже всіх сполук екстракту. В той же час відмінною рисою компо-

ментного складу після 24 годин випаровування є значно знижений вміст саме кетонів, альдегідів – бузкового альдегіду та фурфуролу, монотерпенового фенолу – тимолу; ментолу, карвакролу, ледолу, а також підвищений вміст кислот.

Також слід зазначити, що у терпеновій частині спектра спостерігається зменшення деяких аліфатичних монотерпенів та їх кисневмісних похідних. Отримані результати узгоджуються з даними ІЧ-спектроскопії. Більш помітна зміна інтенсивності смуг поглинання зафіксована в області $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$, що відносяться до коливань ароматичного заміщення, деформаційні коливання зв'язку С–Н, а також деформаційні коливання $1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, що відповідають спиртовим групам. Зменшення інтенсивності коливань в області $1750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, характерних для валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ груп, також свідчить про випаровування частини кетонів. Оскільки кількість кетонів в екстракті є значущою, можна прогнозувати, що одними із перших у парову фазу перейшли молекули кетонів з меншою молекулярною масою, а саме ундекан-2-он, 2-гексанол, 2,3-диметил, 2-тридеканон.

Сумісний розгляд цієї області й області $3800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, де знаходяться смуги валентних коливань ОН-груп та результати ГХ-МС, дозволяє очікувати, що карбонові кислоти ще не перейшли в парову фазу. В спектрі досліджуваної рослинної сировини спостерігається зміна в смугах поглинання в області $1550\text{--}1400$, та 3300 см^{-1} , що характерно для коливання ароматичних структур. Це дає змогу прогнозувати, що такі сполуки, як ванілін, фурфурол, карвакрол, кумарин, ледол, тимол, лімонен та α -ерпінен частково перейшли в парову фазу. Але поява чітко вираженої смуги поглинання в області $1600\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, яка відноситься до валентних коливань карбонільної групи кетонів, коливань ароматичного кільця, а також вільних і пов'язаних карбоксильних груп свідчить також про достатню кількість цих сполук у досліджуваному екстракті. Як видно із спектрів хромато-мас-спектральних досліджень, отриманих після 48 годин випаровування ізопропанольного екстракту шишок хмелю, спостерігається помітне розходження компонентного складу в порівнянні як зі свіжоприготовленим, так і після 24 годин випаровування. Особливістю цього складу є майже повна відсутність кетонів, альдегідів (фурфурол, бузковий альдегід) ментолу, тимолу, карвакролу, ваніліну та знижена кількість гераніолу і кумарину.

Звертає на себе увагу повна відсутність лімонену на фоні значної кількості деяких інших терпенових вуглеводнів та їх кисневмісних похідних. Найбільшим розкидом за відносним вмістом кислот у цьому складі виділяється валер'янова кислота. Також спостерігається певне зменшення спиртів та дитерпенових ациклічних спиртів (фітол, 1-докосанол), а також монотерпенів, оскільки вони є найбільш легкою частиною ефірних олій. Тому ймовірно, що ці сполуки випаровуються швидше від інших, їх вміст у екстракті зменшується, а відносна частка менш летких сполук (кисневмісних терпеноїдів та сесквітерпенових сполук) у залишку збільшується. Додатковим аргументом, що підтверджує такий висновок, можуть бути результати ІЧ-спектроскопії.

Так, майже повна відсутність смуг поглинання в області $3550\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ свідчить про випаровування спиртів, фенольних сполук (тимолу, гераніолу, карвакролу, кемпферолу та кверцетину) та частково карбонових кислот з екстракту хмелю. Також малоінтенсивна смуга поглинання при 1610 см^{-1} свідчить про наявність у зразку меншої кількості сполук, що містять у молекулі бензольне кільце. Майже повна відсутність інтенсивних смуг поглинання в області $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, що відносяться до деформаційних коливань δ ОН-, вказує на велику вірогідність відсутності в екстракті таких сполук, як ментол.

Так само менш інтенсивні смуги поглинання в області $1750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, що відносяться до валентних коливань карбонільної групи кетонів та коливань ароматичного

кільця, також вказують на ймовірність випаровування кетонів та альдегідів (бузковий альдегід, фурфурол, ванілін). Поява широкої та інтенсивної смуги поглинання в області $1075\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, що відноситься до валентних коливань С-О, вказує на велику вірогідність наявності в екстракті сапонінів із залишком цукру (d-маноза, глюкоза).

Порівняння отриманих даних за складом летких сполук після 72 та 96 годин свідчить, що в обох досліджуваних зразках домінуючими компонентами є терпенові сполуки, а їх співвідношення близькі. Винятком для цих двох досліджуваних зразків є різний загальний кількісний вміст валер'янової, масляної та олеїнової кислот, що зменшується зі збільшенням часу самочинного випаровування екстракту, та для 96 годин випаровування характерним є збільшений вміст дитерпенів, що є складовою частиною смолистих сполук екстракту хмелю.

На ІЧ-спектрах після 72 та 96 годин випаровування ще більш помітна різниця у порівнянні з попередніми зразками. Для досліджуваних зразків після 72 та 96 годин випаровування характерні смуги поглинання при $900, 922, 987\text{ см}^{-1}$ (спірокетальне угруповання), що характеризує відсутність смуг поглинання валентних коливань в області $1750\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ та інтенсивних смуг поглинання в області $1620\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ свідчить про вірогідну відсутність кумарину в залишку екстракту після 72 годин випаровування. Висока інтенсивність коливань в області $1750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, що характерні для валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ груп, свідчить, що деяка частина карбонільних сполук навіть після досить довготривалого часу випаровування не перейшла в парову фазу. Але наявність цих смуг поглинання не можна однозначно віднести до решти альдегідів, кетонів і кислот у залишку, а скоріше до часткових продуктів їх взаємодії та ароматичних стероїдів, які, як відомо, майже нелеткі. Також поява смуг поглинання в областях $\nu\text{ C-H} \sim 3000\text{ см}^{-1}$, скелетні коливання С-С зв'язку при $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ та $\delta\text{ C-H}$ нижче 900 см^{-1} свідчить про залишок в екстракті молекул деяких ароматичних сполук. Нелеткий осад, що залишився, являє собою смолянисту в'язку рідину і становить 2–3 % від початкової маси екстракту.

Таким чином, у загальній динаміці зміни якісного хімічного складу екстракту шишок хмелю при самочинному випаровуванні можна виділити такі етапи: 1 етап (у перші 24 години) – часткове випаровування більш летких органічних сполук: кетонів, альдегідів, терпенів та їх кисневмісних похідних, 2 етап (24–48 годин) – сумісне випаровування флавоноїдів та залишку вищезазначених органічних сполук; 3 етап (48–96 годин) – випаровування малолетких карбонових та фенолкарбонових кислот.

Співставленням результатів електрохімічних досліджень, даних хромато-мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок, що від початку експозиції металу в паровій фазі екстракту рослинної сировини протягом перших 24 годин відбувається основний процес формування первинної плівки за рахунок адсорбції найбільш летких та хімічно активних компонентів рослинного екстракту, а саме кетонів, альдегідів, терпенів та терпеноїдів. Після першої доби (в період з 24–48 години експонування) процес подальшого формування та ущільнення плівки продовжується за рахунок випаровування та адсорбції додатково флавоноїдів та терпенів (у тому числі лімонену, монотерпену та ін.). Це приводить до отримання плівкою максимальних захисних властивостей. При подальшій експозиції металевий зразок в паровій фазі (від 72 до 96 годин) спостерігається незначне зменшення рівня захисту металу та стабілізація захисних властивостей плівки. Такий ефект може бути пов'язаний з тим, що в цей період відбувається випаровування найменш летких карбонових та фенолкарбонових кислот, які мають досить непогану спорідненість до металевої поверхні.

Причинами зменшення захисних властивостей плівки під час адсорбції цих сполук у третьому періоді може бути декілька причин. З одного боку, з урахуванням багатокон-

понентного складу екстракту можливе формування не тільки моношару, але й інших шарів, що утримуються на поверхні фізично. Під час адсорбції карбонових та фенолкарбонових кислот, вірогідно, відбувається часткова десорбція сполук, які слабо утримуються, що і приводить до збільшення пористості плівки. З іншого боку, за рахунок збільшення терміну адсорбції можлива переорієнтація молекул поверхневого шару, що незначно зменшує його щільність.

Висновки. Встановлено, що залежність фізико-хімічних властивостей плівки, утвореної на поверхні сталі протягом різного часу витримки в парі летких фракцій шишок хмелю, має екстремальний характер з максимумом інгібуючої ефективності після ~48 годин оброблення ЛПАК. Досліджуваний леткий інгібітор є інгібітором катодно-анодного типу. Більшість летких сполук ізопропанольного екстракту шишок хмелю переходять у газопарову фазу за 48 годин самочинного випаровування. Результати проведених досліджень дають змогу прогнозувати, що передусім випаровуються сполуки, які мають меншу молекулярну масу та більшу леткість. Це кетони, альдегіди, терпени та їх кисневмісні похідні, а також флавоноїди. Вірогідно, саме ці сполуки роблять основний внесок у формування захисної плівки на поверхні металу.

Список використаних джерел

1. *Андреев Н. Н.* Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов / Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 24, № 8. – С. 755–767.
2. *Протикорозійні властивості шишок хмелю* / О. Е. Чигиринець, Г. Ю. Гальченко, В. І. Воробйова та ін. // *Наукові вісті «КП».* – 2012. – № 2. – С. 137–148.
3. *Воробйова В. І.* Дослідження протикорозійних властивостей летких інгібіторів атмосферної корозії на основі продуктів рослинної сировини / В. І. Воробйова, О. Е. Чигиринець, Е. О. Чигиринець // *Наукові вісті «КП».* – 2013. – № 1. – С. 123–128.