

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.5.3>

УДК 620.197.3:
547.831.1

ДОРОШЕНКО Т. Ф., КАЧАЛОВА Н. М.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України, Київ, Україна

ДОЦІЛЬНІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ СТЕРИЧНО УСКЛАДНЕНИХ АЦЕНАФТЕНОВИХ СПЛУК У СКЛАДІ ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

Мета. Синтез і дослідження впливу інгібіторного компонента – стерично ускладнених аценафтенових сполук – на ефективність захисної композиції для попередження корозії металовиробів на період тимчасової консервації.

Методика. З поглинаючої та антраценової фракцій кам'яновугільної смоли виділено коксохімічний аценафтілен, бромовання якого привело до 1,2-дибромаценафтену. При подальшому алкілюванні азинових основ 1,2-дибромаценафтену отримано низку стерично ускладнених аценафтенових сполук. В умовах імітаційної агресивності середовища NSS досліджено (ISO 9227:2017) вплив синтезованих добавок на ефективність протикорозійної композиції. Методи дослідження: хроматографія, синтез, елементний аналіз, ІЧ-спектроскопія, корозійні іспити.

Результати. На основі мало затребуваних, доступних і недорогих компонентів коксохімічного виробництва синтезовано низку речовин з підвищеними протикорозійними властивостями – четвертинних азинових солей з аценафтеновим фрагментом. Визначено, що найбільшу стійкість до руйнівного впливу корозійного середовища NSS за результатами прискорених атмосферних корозійних випробувань продемонструвало композиційне покриття, у складі якого інгібіторна добавка – 1-(2-бром-1,2-дигідроаценафтілен-1-іл)хіноліній бромід. Показано домінуючу роль будови інгібіторної добавки на прояв антикорозійних властивостей захисної композиції. Вивчено вплив співвідношення компонентів лакофарбових покриттів на їх технологічні та протикорозійні властивості. Отримані результати дозволяють створити нову рецептуру вітчизняної конкурентноспроможної захисної композиції для попередження корозії металу на період тимчасової консервації.

Наукова новизна. Визначено роль 1,2-дибромаценафтену як перспективного алкілюючого агента при синтезі інгібіторних добавок – стерично ускладнених аценафтенових сполук.

Практична значимість. Встановлено оптимальний вміст інгібіторних компонентів – четвертинних азинових солей з аценафтеновим фрагментом – для розробки рецептури ефективної протикорозійної композиції на період тимчасової консервації металевих виробів.

Ключові слова: коксохімічний аценафтілен; 1,2-дибромаценафтен; алкілюючий агент; захисна композиція; тимчасова консервація.

Вступ. Глобальні витрати від корозії в усьому світі, відповідно до звіту NACE International [1], астрономічні – 2,5 трильйона доларів, що еквівалентно 3,4% світового валового внутрішнього продукту. Цілком зрозуміло, наскільки масштабною [2] та витратною [3] насправді є задача подолання корозії.

З метою уникнення втрат захист металевих виробів від корозії здійснюється на всіх етапах їх життєвого циклу (міжопераційний процес, транспортування, зберігання). При цьому тимчасовий захист металовиробів займає особливе місце, оскільки покликаний захистити металеві вироби до початку їх експлуатації та може бути різної тривалості.

Наразі відома досить велика кількість засобів тимчасового захисту металовиробів від корозії [4–6]. Але їх асортимент постійно розширюється, що зумовлено змінами у виробничій та сировинній базах, корозійній агресивності середовищ, а також постійною тенденцією підвищення їх ефективності разом із зменшенням собівартості. Перед підприємствами ставляться нові сучасні вимоги, серед яких виділяють: поліфункціональність, високу захисну ефективність, легкість нанесення та розконсервації, технологічність та естетичний вигляд захисного покриття [7].

Постановка завдання. Широко відомий метод тимчасового протикорозійного захисту металевих виробів заснований на введенні інгібіторів у лакофарбові покриття [8–11]. В цьому випадку при проникненні корозійно-агресивних електролітів через лакофарбові покриття пасивуючі іони інгібіторів, відщеплюючись, завдяки гідролізу або дисоціації, запобігають корозійним процесам.

Одним із раціональних способів підвищення протикорозійної стійкості покриттів є модифікація композицій органічними інгібіторними добавками [12–14]. Для створення конкурентноспроможної протикорозійної композиції потрібно наявність як мінімум двох основних чинників: висока ефективність і низька собівартість інгібіторних компонентів. З цього погляду перспективними як об'єкти дослідження є поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ).

Пріоритетність дослідження ПАВ як інгібіторних добавок полягає у тому, що:

1) завдяки особливостям будови (наявність в молекулі гетероатомів, ароматичних кілець, які виступають активними центрами адсорбції) їм притаманні підвищені протикорозійні властивості;

2) утримуються у відходах коксохімічного виробництва та не знаходять широкого використання, тобто можливе їх раціональне застосування, значне зниження собівартості інгібіторних добавок.

Аценафтен є недорогою та доступною сировиною для хімічної промисловості, але практичне застосування його похідних, незважаючи на відносно великий вміст (13,9 та 2,09% відповідно в поглинаючій та антраценовій фракції [15]) і порівняльну легкість виділення (ректифікацією з фракцій кам'яновугільної смоли та перекристалізацією зі спирту), досі обмежується лише синтезом різних барвників та деяких полімерів. Однак, продукт його дегідрування – аценафтілен – може знайти значно ширше використання, наприклад, як сировина для синтезу ефективних інгібіторів корозії металу.

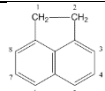
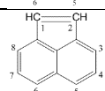
Метою роботи є синтез і дослідження впливу інгібіторного компонента – стерично ускладнених аценафтенівих сполук – на ефективність захисної композиції для попередження корозії металовиробів на період тимчасової консервації.

Результати дослідження. Наразі інтерес представляє дослідження [16] продукту бромовання аценафтілену – 1,2-дибромаценафтен – з метою встановлення можливості використання останнього як алкілюючого агента при отриманні четвертинних солей з аценафтенівим фрагментом – потенційних інгібіторних добавок.

Коксохімічний аценафтілен (табл. 1) виділяли із суміші ПАВ хроматографічним методом (високоєфективна рідинна хроматографічна система серії «Стаєр-Градiєнт», забезпечена специфічною до ПАВ термостатованою колонкою Envirosep PP, автосамплером Стаєр-Basic і набором детекторів).

Таблиця 1

Загальна характеристика аценафтена та аценафтілена

ПАВ	Формула	Структурна формула	Молек. маса	$T_{пл}, ^\circ C$	$P_{нас. пара} (25^\circ C), кПа$
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$		154,20	96	$2,1 \cdot 10^{-1}$
Аценафтілен	$C_{12}H_8$		152,18	92	$3,9 \cdot 10^{-3}$

Спектрометричний вимір поглинання для аценафтілену проводили на довжині хвилі $\lambda = 230$ нм (рис. 1).

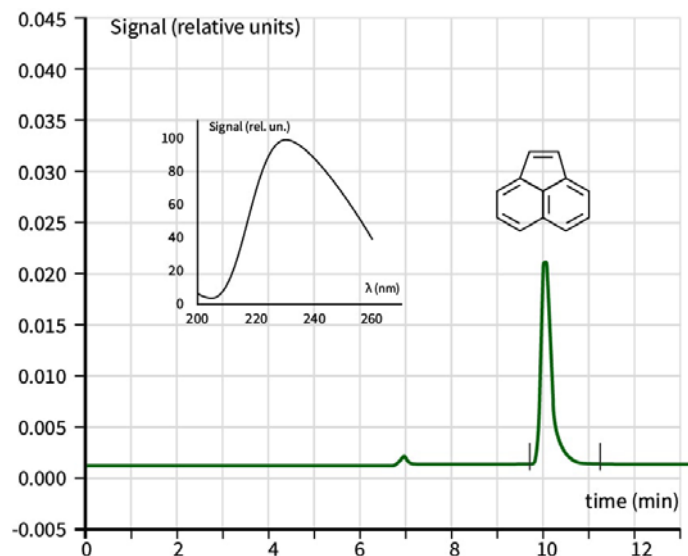


Рис. 1. Хроматограма стандартної суміші ПАВ, $C = 40$ мг/л

Очищений аценафтілен бромували на холоді в хлороформі [17] (рис. 2).

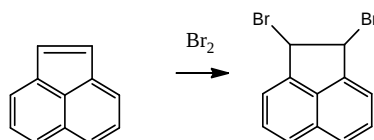


Рис. 2. Схема бромовання коксохімічного аценафтілену

Отриманий продукт реакції перекристалізовували з етанолу (вихід 95%, $T_{пл.}$ 126–127°C). В ІЧ-спектрах (записували на спектрофотометрі Specord 75 IR) реєстрували валентні коливання 500–650 cm^{-1} та відсутність смуги поглинання в області 1600 cm^{-1} , характерної для зв'язку $C=C$ у п'ятичленному циклі, що свідчить про приєднання броду за місцем подвійного зв'язку в циклопентеновому ядрі з утворенням 1,2-дибромаценафтену, а не про заміщення в ароматичному ядрі. Дані елементного аналізу (розраховано, %: C – 46,1; H – 2,5; Br – 51,4; отримано, %: C – 48,0; H – 2,9; Br – 49,1), які отримано за методиками [18], також свідчать про приєднання 1 моль броду на 1 моль аценафтілену.

Для підтвердження встановленої структури та вивчення реакційної здатності 1,2-дибромаценафтен гідролізували в діоксано-водному середовищі (каталізатор C_2H_5ONa) при кип'ятінні протягом 3 - 4 годин. Вміст іонів броду в гідролізаті визначали потенціометричним титруванням $AgNO_3$. При гідролізі 0,001 моль 1,2-дибромаценафтену (рис. 3), що містить 0,16 г зв'язаного броду, маса продисоційованого броду в гідролізаті склала 0,08 г, тобто 1,2-дибромаценафтен дегідробромовувався до стійкого 1-бромаценафтену.

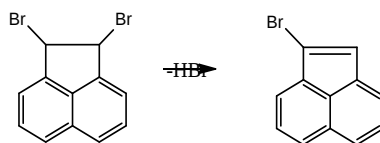


Рис. 3. Схема дегідробромовання 1,2-дибромаценафтену

Таким чином, 1,2-дибромаценафтен, подібно галоїдним алкілам, порівняно легко схильний до нуклеофільного заміщення по одному атому брому вже в м'яких умовах дегідробромування і, отже, може бути використаний як алкілюючий агент.

Це відкриває можливості (варіюючи структуру сполук при алкілюванні) синтезу нових четвертинних солей – основних компонентів інгібіторної композиції (рис. 4).

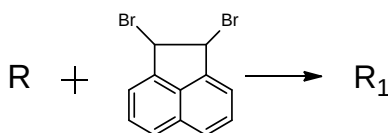


Рис. 4. Загальна схема синтезу четвертинних солей (R_1), де $R = 2\text{-Me-Py}$; 3-Ph-Py ; Qu ; 3-Me-Qu ; 3-Et-Qu

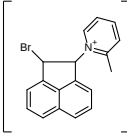
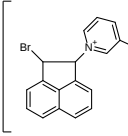
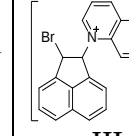
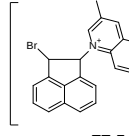
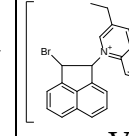
Так, 1-бром-2-(*N*-піридиній)-аценафтен бромід синтезували за методикою [17, 19]. Отриманий продукт освітлювали активованим вугіллям в ізопропанолі, після відгону розчинника промивали ацетоном, перекристалізовували з етанолу, сушили над п'ятиокисом фосфору ($T_{\text{пл.}} 330^\circ\text{C}$). Дані елементного аналізу: (розраховано, %: C – 53,4; H – 3,1; N – 3,5; Br – 39,4; отримано, %: C – 54,0; H – 2,95; N – 3,46; Br – 40,8). В ІЧ-спектрах реєстрували валентні коливання: $500\text{--}650\text{ см}^{-1}$; 1600 см^{-1} (C = C пов'язані зв'язки в ароматичному кільці); $2920\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ (CH_3 -група піридину).

Використання широкого спектру четвертинних піридинових і хінолінових солей дало змогу синтезувати ряд сполук перспективних для подальших протикорозійних досліджень.

У ході пошуку найбільш ефективної синтезованої інгібіторної добавки в протикорозійне покриття досліджено різні варіанти складів композиції (табл. 2).

Таблиця 2

Варіація складу протикорозійної композиції

Компонент складу	Варіант				
	1	2	3	4	5
Суміш пер-хлорвінілової смоли	емаль XB-114	емаль XB-114	емаль XB-114	емаль XB-114	емаль XB-114
Інгібіторна добавка	 I	 II	 III	 IV	 V

Оцінка стійкості композиційних шарів покриття до руйнівного впливу навколишнього середовища є важливим аспектом дослідження їх захисних властивостей [20, 21]. Вона необхідна для всіх типів протикорозійних покриттів у різних умовах експлуатації. Агресивна дія корозійного середовища виявляє присутні у зразках дефекти та стійкість захисних покриттів до руйнування в даних умовах.

На першому етапі прискорені атмосферні корозійні випробування проводилися відповідно до стандарту ISO 9227:2017 [22] в умовах імітаційної підвищеної агресивності середовища в закритій камері сольового туману NSS (розпилення 5% розчину NaCl протягом 15 хв через кожні 45 хв експерименту). Зразки встановлено під кутом $85\text{--}90^\circ$ до горизонту. Загальна тривалість іспитів склала 28 діб з проміжним вилученням зразків через 4, 10 та 20 діб з початку випробувань. Через 28 діб зразки витягували, промивали дистильованою водою для позбавлення від залишків солі, далі сушили теплим повітрям. Якісним критерієм корозійної

стійкості захисного покриття при атмосферних випробуваннях є візуальна оцінка змін, які відбулися під час корозійних іспитів із зовнішнім виглядом досліджених зразків. При цьому порівняння (наявність піттингів та центрів корозійного руйнування покриттів) ведуть по відношенню до початкового стану поверхні.

В результаті візуального аналізу стану зразків без покриття виявлено серйозні пошкодження вже після 4 діб корозійних випробувань. Спостерігається утворення багатьох осередків корозійних пошкоджень, продукти корозії присутні у великій кількості. Стан зразків після 10 діб характеризується ще більшим ступенем корозійного руйнування, при цьому поверхня майже повністю покрита продуктами корозії. У зв'язку із значними порушеннями цілісності металевих зразків без покриття на 10-ту добу витримки у корозійному середовищі подальше проведення випробувань було визнано недоцільним.

Аналіз корозійної стійкості захисного покриття різного складу (варіанти 1–5):

Варіант 1. У зразків із покриттям, одним із компонентів якого є інгібіторна добавка **I**, невеликі ділянки корозії з'явилися на 4 добу з початку випробувань. Надалі, на 10, 20 та 28 добу, утворюється невелика кількість продуктів корозії. Зазначимо, що після 28 діб випробувань на деяких ділянках порушується цілісність захисного покриття, що є наслідком проникнення корозійного середовища через пори покриття до металевої підкладки. Отже, даний вид покриття підходить для використання у менш жорстких умовах експлуатації.

Варіант 2. Для композиційних шарів з інгібіторною добавкою **II** перші ділянки з корозійними дефектами з'являються на 10 добу. Далі площа таких ділянок значно не збільшується порівняно зі слідами корозії на зразках з нанесенням захисної композиції, до складу якої входить інгібіторний компонент **I**, що зумовлено поступовим проникненням корозійного середовища через незапечатані пори в шарі захисному до матеріалу підкладки. Це пояснюється впливом стерично ускладненої будови інгібіторного компонента **II** (поява фенільної групи у піридиновому кільці).

Варіант 3. Найбільша корозійна стійкість серед сформованих композиційних покриттів виявлена у зразків із нанесенням захисної композиції, до складу якої входить інгібіторний компонент **III**. Після 10 діб перебування в агресивному корозійному середовищі піттинги не спостерігалися, а після 28 діб випробувань – виявлено найменший ступінь руйнування. Причиною такої високої стійкості композиційного покриття є наявність у його складі компонента – 1-(2-бром-1,2-дигідроаценафтілен-1-іл)хіноліній броміда, який у процесі формування лакофарбового покриття проникає у пори захисного шару, поступово запечатуючи їх у міру збільшення кратності нанесення. Так відбувається заповнення практично всіх пор і дефектів базового захисного шару та утворюється рівне суцільне покриття.

Варіант 4. Зразки з нанесенням захисної композиції, до складу якої входить інгібіторний компонент **IV**, демонструють більш високу стійкість до корозії порівняно із захисним покриттям, що містить інгібіторну добавку **II**. Наявність хінолінового ядра у будові інгібітору **IV** сприяє посиленню протикорозійних властивостей у порівнянні з інгібітором **II**, що містить феніліпіридиновий фрагмент. Так, перші піттинги з'являються лише на 20-ту добу експерименту, при цьому вони мають одиночний характер протягом усього часу випробування.

Варіант 5. Аналогічна картина спостерігається і при огляді зразків з нанесенням протикорозійної композиції, до складу якої входить інгібіторний компонент **V**. Зміна у будові інгібіторного компонента (заміна метильного радикала в хіноліновому кільці на етильний) не вплинула на корозійну стійкість покриття. Спостерігаються лише поодинокі осередки корозії.

Отже, з розглянутих варіантів 1–5 найбільшу стійкість до руйнівного впливу корозійного середовища за результатами випробувань продемонструвало композиційне

покриття, у складі якого інгібіторна добавка III – 1-(2-бром-1,2-дигідроаценафтілен-1-іл)хіноліній бромід.

Варто зазначити домінуючу роль будови інгібіторної добавки на прояв антикорозійних властивостей захисної композиції. Безперечно, превалює екрануюча складова замісника, в тому числі, кількість ароматичних кілець, об'єм замісника (порівняння інгібіторних добавок I та V). Але також не слід нехтувати розташуванням замісників відповідно до потенційних адсорбційно-активних центрів (порівняння інгібіторних добавок II та V). Це чинники, які вагомо впливають на протикорозійну ефективність сполук.

Процес захисту металовиробів від корозії можна розглядати як гетерогенну реакцію, на швидкість і перебіг якої значно впливає плівка лакофарбового захисного покриття, що утворюється на металевій поверхні. Термодинамічно можливість протікання такої реакції може бути визначена за зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу хімічної реакції ΔG , що лежить в основі антикорозійного процесу [23–25]. Якщо $\Delta G > 0$, то реакція не йде, захисту немає, спостерігається корозія металевої поверхні; якщо $\Delta G < 0$, то реакція йде, відбувається протикорозійний захист поверхні металу.

Коли захисна плівка, що утворюється на металевій поверхні несутільна, то вона не перешкоджає доступу корозійного агента до поверхні. Швидкість корозії в цьому випадку дорівнює швидкості реакції, що лежить в основі антикорозійного процесу. Водночас плівка втрачає захисні властивості.

Якщо захисна плівка на поверхні суцільна, то швидкість корозії менша від швидкості хімічної реакції, яка є основою антикорозійного процесу. Це відбувається внаслідок уповільнення транспорту корозійного агента в зону зростання плівки. Чим щільніша плівка, тим більше це уповільнення і менше швидкість корозії. Оскільки транспорт речовин з протикорозійними властивостями в зону зростання плівки здійснюється за рахунок процесів дифузії, то всі чинники, які уповільнюють дифузію в захисній плівці, також уповільнюватимуть ріст плівки та знижуватимуть швидкість захисту від корозії.

Слід зазначити, що саме від якості та співвідношення компонентів залежать технологічні та протикорозійні властивості лакофарбових покриттів. Змінюючи склад можна регулювати характеристики композиції в широких межах та отримувати покриття різного призначення. Тому для створення ефективного складу захисної композиції важливо визначення оптимального співвідношення її компонентів (табл. 3).

Таблиця 3

Оптимальний кількісний склад захисної композиції

Варіант	Співвідношення компонентів складу, мас. %.		Спостереження
	емаль ХВ-114	інгібіторна добавка	
1	2	3	4
1	91	9	Через 4 тижні прискорених випробувань виявлено поодинокі точки корозії до 0,5–1,0 мм, площа корозійної поразки до 0,06%. Тривалість сушіння кожного шару до 10 хв. Плівка легко знімається «панчохою», не залишаючи слідів на поверхні зразків. При роботі зі складом відчувається сильний запах хінолінових основ, що входять до складу інгібіторної добавки.

Закінчення табл. 3

1	2	3	4
2	92	8	Через 4 тижні випробувань виявлено поодинокі точки корозії до 0,5–1,0 мм, площа корозійного ураження 0,03–0,06%. Тривалість сушіння одного шару покриття 5–6 хв. Плівка легко знімається, не залишаючи слідів на поверхні зразків. Захисний склад не стікає при нанесенні на вертикальну поверхню. Відчувається легкий запах важких піридинових основ.
3	93	7	Через 4 тижні випробувань виявлено поодинокі корозійні точки до 0,5–1,0 мм, площа корозійного ураження 0,03–0,07%, тривалість часу сушіння 5–6 хв. Плівка легко знімається, не залишаючи слідів на металевій поверхні зразків. При роботі зі складом запах хінолінових основ майже не відчувається.
4	94	6	Через 4 тижні прискорених випробувань виявлено поодинокі точки корозії до 0,5–1,0 мм, площа корозійного ураження до 0,03–0,06%, час сушіння шарів трохи більше 10 хв. Плівка еластична, не рветься при зніманні, легко знімається «панчохою», не залишаючи слідів на металевій поверхні зразків. Після зняття плівки осередків корозії на металевих зразках не спостерігалось. Ніякий запах не відчувається.
5	95	5	Через 4 тижні корозійних випробувань на металевій поверхні зразків виявлено сліди корозії (корозійні точки 2,0–2,5 мм), площа корозійного ураження 0,1–0,16%. Час сушіння першого шару 15–20 хв, останнього – 30 хв. Знімання плівки з металевої поверхні ускладнене. Відчувається слабкий запах при роботі зі складом композиції.

Аналіз п'яти потенційних варіантів співвідношення компонентів протикорозійної композиції показав, що найбільш оптимальним (кількість – ефективність) складом виявлено варіант 4.

Основною перевагою захисних покриттів, отриманих з органічних лакофарбових матеріалів, є їх здатність створювати захисний бар'єр на поверхні металу без зміни його об'ємних розмірів. В результаті, металева поверхня, що раніше була корозійно нестійка, набуває тривалу стійкість без необхідності значних додаткових витрат, властивих іншим методам протикорозійного захисту.

Висновки:

1. На основі мало затребуваних, доступних і недорогих компонентів коксохімічного виробництва синтезовано низку речовин з підвищеними протикорозійними властивостями – четвертинних азинових солей з аценафтоновим фрагментом.

2. Визначено, що 1,2-дибромаценафтен є перспективним алкілюючим агентом при синтезі інгібіторних добавок – стерично ускладнених аценафтонових сполук.

3. Встановлено оптимальний вміст інгібіторних компонентів – четвертинних азинових солей з аценафтоновим фрагментом – для розробки рецептури ефективної протикорозійної композиції на період тимчасової консервації металевих виробів.

Соціальна направленість дослідження полягає в зниженні ризиків, пов'язаних із зберіганням промислових відходів, як у повсякденному житті, так і в результаті аварій; а також створенні на їх основі низки конкурентноспроможних вітчизняних антикорозійних засобів.

References

1. NACE International. URL: https://nace.mydigitalpublication.com/publication/?i=719929&article_id=4107233&view=articleBrowser&ver=html5.
2. Raising Awareness about corrosion and corrosion protection around the world. URL: <https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications.html>.
3. The cost of corrosion. URL: <https://www.zerust.com/blog/2019/10/02/the-cost-of-corrosion/>
4. Subramanian, A., Rathina, R., Netesan, M., Vasudevan, T. (2002). The performance of VPI-coated paper for temporary corrosion prevention of metals. *Anti-Corrosion Methods Mater.*, 49, 354–636.
5. Subramanian, A., Natesan, M., Muralidharan, V.S., Balakrishnan, K., Vasudeban, T. (2000). An overview: vapor phase corrosion inhibitors. *Corrosion*, 56: 144–155.
6. Rammelt, U., Koehler, S., Reinhard, G. (2009). Use of vapour phase corrosion inhibitors in packages for protecting mild steel against corrosion. *Corros. Sci.*, 51: 921–925.
7. Miksic, B. A., Boyle, R., Wuertz, B. L. (2004). 2004 F.N. Speller Award Lecture: Efficacy of Vapor Phase Corrosion Inhibitor Technology in Manufacturing. *Corrosion*, 60: 515–522.
8. McConnell, R. (2008). Volatiler corrosion inhibitors offer effective protection for processing and shipment of metal-based products. *Met. Finish.*, 106: 23–27.
9. Kumar, H., Saini, V., Yadav, V. (2013). Study of vapour phase corrosion inhibitors for mild steel under different atmospheric conditions. *Int. J. Eng. Innovative Technol.*, 3: 206–211.
10. Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Bentiss, F., Touir, R., Bouachrine, M. (2013). Evaluation of N-containing organic compound as corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid. *J. Mater. Environ. Sci.*, 4: 177–192.
11. Valdez, B., Schorr, M., Cheng, N., Beltran, E., Salinas, R. (2018). Technological applications of volatile corrosion inhibitors. *Corrosion Reviews.*, 36(3): 227–238.
12. Kharshan, M., Cracauer, C. (2011). Application for biodegradable vapor phase corrosion inhibitors. *Mater. Perform.*, 50: 56–60.

Література

1. NACE International. URL: https://nace.mydigitalpublication.com/publication/?i=719929&article_id=4107233&view=articleBrowser&ver=html5.
2. Raising Awareness about corrosion and corrosion protection around the world. URL: <https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications.html>.
3. The cost of corrosion. URL: <https://www.zerust.com/blog/2019/10/02/the-cost-of-corrosion/>
4. Subramanian A., Rathina R., Netesan M., Vasudevan T. The performance of VPI-coated paper for temporary corrosion prevention of metals. *Anti-Corrosion Methods Mater.* 2002. Vol. 49. P. 354–636.
5. Subramanian A., Natesan M., Muralidharan V.S., Balakrishnan K., Vasudeban T. An overview: vapor phase corrosion inhibitors. *Corrosion*. 2000. Vol. 56. P. 144–155.
6. Rammelt U., Koehler S., Reinhard G. Use of vapour phase corrosion inhibitors in packages for protecting mild steel against corrosion. *Corros. Sci.* 2009. Vol. 51. P. 921–925.
7. Miksic B. A., Boyle R., Wuertz B. L. 2004 F.N. Speller Award Lecture: Efficacy of Vapor Phase Corrosion Inhibitor Technology in Manufacturing. *Corrosion*. 2004. Vol. 60. P. 515–522.
8. McConnell R. Volatiler corrosion inhibitors offer effective protection for processing and shipment of metal-based products. *Met. Finish.* 2008. Vol. 106. P. 23–27.
9. Kumar H., Saini V., Yadav V. Study of vapour phase corrosion inhibitors for mild steel under different atmospheric conditions. *Int. J. Eng. Innovative Technol.* 2013. Iss. 3. P. 206–211.
10. Zarrouk A., Zarrok H., Salghi R., Hammouti B., Bentiss F., Touir R., Bouachrine M. Evaluation of N-containing organic compound as corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid. *J. Mater. Environ. Sci.* 2013. Iss. 4. P. 177–192.
11. Valdez B., Schorr M., Cheng N., Beltran E., Salinas R. Technological applications of volatile corrosion inhibitors. *Corrosion Reviews*. 2018. Vol. 36. № 3. P. 227–238.
12. Kharshan M., Cracauer C. Application for biodegradable vapor phase corrosion inhibitors. *Mater. Perform.* 2011. Vol. 50. P. 56–60.

13. Doroshenko, T. F., Lyashchuk, S. N., Shevchenko, O. M. (2017). Anticorrosion properties of 8-Oxyquinoline derivatives. *Materials Science*, 52 (5): 627–633.
14. Zhang, D., An, Z., Pan, Q., Gao, L., Zhou, G. (2006). Volatile corrosion inhibitor for formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel. *Appl. Surface Sci.*, 253: 1343–1348.
15. Lazorin, S. N., Papkov, G. I., Litvinenko, V. I. (1977). Obezvrezhivanie othodov koksohimicheskikh zavodov [Neutralization of waste from by-product coke plants]. Moscow: Metallurgiya. 241 p. [in Russian].
16. Dashevskiy, M. M. (1966). Atsenafteen [Acenaften]. Moscow: Himiya. 460 p. [in Russian].
17. Organikum. Praktikum po organicheskoy himii [Organicum. Workshop on organic chemistry]. Translation from German V. M. Potapov, S. V. Ponomarev. Moscow: Mir, 1979. P. 81–82 [in Russian].
18. Klimova, V. A. (1967). Osnovnyie mikrometodyi analiza organicheskikh soedineniy [Basic micromethods for the analysis of organic compounds]. Moscow: Himiya. 207 p. [in Russian].
19. Chumakov, Yu. I. (1965). Piridinovyie osnovaniya [Pyridine bases]. Kyiv: Tehnika. 192 p. [in Russian].
20. NACE TM0208 (2018). Laboratory Test to Evaluate the Vapor-Inhibiting Ability of Volatile Corrosion Inhibitor Materials for Temporary Protection of Ferrous Metal Surfaces. Houston. TX: National Association of Corrosion Engineers.
21. Brekan, J., Lanzo, K., Kovacs-Taborda, T. (2021). Volatile Corrosion Inhibitor (VCI) Testing – Pitfalls and Surprises in Routine Test Methods. *Corrosion*, Virtual, Paper Number: NACE-2021-16323.
22. ISO 9227:2017 Ispytanie na korroziiu v iskusstvennoi atmosfere. Ispytaniia v solianom tumane [Corrosion test in an artificial atmosphere. Salt fog testing]. URL: https://standartgost.ru/g/ISO_9227:2017 [in Russian].
23. Rozenfeld, I. L. (1981). Corrosion Inhibitors. New York: McGrawHill. 327 p.
24. Shehter, Yu. N., Muraveva, S. A., Kardash, N. V., Rebrov, I. Yu. (1995). Ingibitoryi korrozii i zaschitnyie materialyi na neftyanyy osnove [Petroleum based corrosion inhibitors and protective materials]. *Zaschita metallov = Protection of metals*, 31 (2): 191–200 [in Russian].
25. Kuznetsov, Yu. I., Andreev, N. N., Marshakov, A. I. (2020). Fiziko-himicheskie aspektyi ingibirovaniya korrozii metallov [Physicochemical aspects of metal corrosion inhibition]. *Zhurnal fizicheskoy himii = Journal of Physical Chemistry*, 94 (3): 381–392 [in Russian].
13. Doroshenko T. F., Lyashchuk, S. N., Shevchenko O. M. Anticorrosion properties of 8-Oxyquinoline derivatives. *Materials Science*. 2017. Vol. 52. № 5. P. 627–633.
14. Zhang D., An Z., Pan Q., Gao L., Zhou G. Volatile corrosion inhibitor for formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel. *Appl. Surface Sci.* 2006. Vol. 253. P. 1343–1348.
15. Лазорин С. Н., Папков Г. И., Литвиненко В. И. Обезвреживание отходов коксохимических заводов. М.: Metallurgiya, 1977. 241 с.
16. Дашевский М. М. Аценафтен. М.: Химия, 1966. 460 с.
17. Органикум. Практикум по органической химии. Пер. с нем. В. М. Потапова, С. В. Пономарева. М.: Мир, 1979. Ч. 2. С. 81–82.
18. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 207 с.
19. Чумаков Ю. И. Пиридиновые основания. К.: Техника, 1965. 192 с.
20. NACE TM0208. Laboratory Test to Evaluate the Vapor-Inhibiting Ability of Volatile Corrosion Inhibitor Materials for Temporary Protection of Ferrous Metal Surfaces. 2018. Houston. TX: National Association of Corrosion Engineers.
21. Brekan J., Kristi Lanzo K., Kovacs-Taborda T. Volatile Corrosion Inhibitor (VCI) Testing – Pitfalls and Surprises in Routine Test Methods. *Corrosion*. 2021. Virtual, April 2021. Paper Number: NACE-2021-16323.
22. ISO 9227:2017. Испытание на коррозию в искусственной атмосфере. Испытания в соляном тумане. URL: https://standartgost.ru/g/ISO_9227:2017.
23. Rozenfeld I. L. Corrosion Inhibitors. New York: McGrawHill, 1981. 327 p.
24. Шехтер Ю. Н., Муравьева С. А., Кардаш Н. В., Ребров И. Ю. Ингибиторы коррозии и защитные материалы на нефтяной основе. *Защита металлов*. 1995. Т. 31 (2). С. 191–200.
25. Кузнецов Ю. И., Андреев Н. Н., Маршаков А. И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов. *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94 (3). С. 381–392.

DOROSHENKO TATYANA

PhD, Associate Professor,
Senior Researcher
Department of Chemistry of Heterocyclic Compounds
L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
and Coal Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-5459-214X>
Scopus Author ID: 6701843808
E-mail: T.F.Doroshenko@nas.gov.ua

KACHALOVA NATALIYA

PhD, Senior Researcher,
Department of Chemistry of Heterocyclic Compounds
L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
and Coal Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-9956-5380>
Scopus Author ID: 6602393050
Researcher ID: AA-9367-2020
E-mail: Kachalova.nataliya@gmail.com

ДОРОШЕНКО Т. Ф., КАЧАЛОВА Н.М.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

**ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ
СТЕРИЧЕСКИ ОСЛОЖНЕННЫХ АЦЕНАФТЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В СОСТАВЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ КОМПОЗИЦИИ**

Цель. Синтез и исследование влияния ингибиторного компонента – стерически осложненных аценафтенных соединений – на эффективность защитной композиции для предупреждения коррозии металлов на период временной консервации.

Методика. Из поглотительной и антраценовой фракций каменноугольной смолы выделен коксохимический аценафтилен, бромирование которого привело к 1,2-дибромаценафтену. При дальнейшем алкилировании азиновых оснований 1,2-дибромаценафтену получен ряд стерически осложненных аценафтенных соединений. В условиях имитационной агрессивности среды NSS исследовано (ISO 9227:2017) влияние синтезированных добавок на эффективность противокоррозионной композиции. Методы исследования: хроматография, синтез, элементный анализ, ИК-спектроскопия, коррозионные испытания.

Результаты. На основе мало востребованных, доступных и недорогих компонентов коксохимического производства синтезирован ряд веществ с повышенными противокоррозионными свойствами – четвертичных азиновых солей с фрагментом аценафтена. Определено, что наибольшую устойчивость к разрушающему воздействию коррозионной среды NSS по результатам ускоренных атмосферных коррозионных испытаний продемонстрировало композиционное покрытие, в составе которого ингибиторная добавка – 1-(2-бром-1,2-дигидроаценафтилен-1-ил)хинолиний бромид. Показана доминирующая роль строения ингибиторной добавки на проявление антикоррозионных свойств защитной композиции. Изучено влияние соотношения компонентов лакокрасочных покрытий на их технологические и противокоррозионные свойства. Полученные результаты позволяют создать новую рецептуру отечественной конкурентной защитной композиции для предупреждения коррозии металла на период временной консервации.

Научная новизна. Определена роль 1,2-дибромаценафтена как перспективного алкилирующего агента при синтезе ингибиторных добавок – стерически осложненных аценафтенных соединений.

Практическая значимость. Установлено оптимальное содержание ингибиторных компонентов – четвертичных азиновых солей с аценафтенным фрагментом – для разработки рецептуры эффективной противокоррозионной композиции на период временной консервации металлических изделий.

Ключевые слова: коксохимический аценафтилен; 1,2-дибромаценафтен; алкилирующий агент; защитная композиция; временная консервация.

DOROSHENKO T. F., KACHALOVA N. M.

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

**EXPEDIENCE OF APPLICATION
OF STERICALLY COMPLICATED ACENAPHTHENE COMPOUNDS
IN THE COMPOSITION OF ANTI-CORROSION COMPOSITION**

Goal. Synthesis and study of the effect of the inhibitory component – sterically complicated acenaphthene compounds – on the effectiveness of the protective composition to prevent corrosion of metal products during the period of temporary preservation.

Method. Coke-chemical acenaphthylene was isolated from the absorbing and anthracene fractions of coal tar, the bromination of which led to 1,2-dibromocenaphthene. Subsequent alkylation of azine bases with 1,2-dibromacenaphthene yielded a number of sterically complex acenaphthene compounds. In the conditions of simulation aggressiveness of NSS environment the influence of synthesized additives on efficiency of anticorrosive composition is investigated (ISO 9227:2017). Research methods: chromatography, synthesis, elemental analysis, IR spectroscopy, corrosion tests.

Results. On the basis of low-demand, available and inexpensive components of coke production, a number of substances with high anti-corrosion properties were synthesized – Quaternary azine salts with acenaphthene fragment. It was determined that the greatest resistance to the destructive effects of corrosive NSS environment according to the results of accelerated atmospheric corrosion tests was demonstrated by a composite coating containing an inhibitory additive – 1-(2-bromo-1,2-dihydroacenaphthyl-1-yl) quinoline bromide. The dominant role of the structure of the inhibitory additive on the manifestation of anticorrosive properties of the protective composition is shown. The influence of the ratio of components of paints and varnishes on their technological and anti-corrosion properties has been studied. The obtained results allow to create a new formulation of the domestic competitive protective composition to prevent corrosion of the metal for the period of temporary preservation.

Scientific novelty. The role of 1,2-dibromacenaphthene as a promising alkylating agent in the synthesis of inhibitory additives - sterically complicated acenaphthene compounds has been determined.

Practical significance. The optimal content of inhibitory components – Quaternary azine salts with acenaphthene fragment – for the development of a formulation of an effective anti-corrosion composition for the period of temporary preservation of metal products.

Keywords: coke-chemical acenaphthylene; 1,2-dibromocenaphthene; alkylating agent; protective composition; temporary preservation.