

IKKILAMCHI POLIETILENTEREFTALATDAN
OLINGAN p-FENILENDIAMIN ASOSIDA

GETEROATOMLI KORROZIYA INGIBITORI SINTEZI

O'ral Axmedov, TerDU,
Jaxongir Normurotov, Termiz davlat muhandislik va
agrotexnologiyalar universiteti



*1-rasm. PPD-F-MK oligomer
korroziya ingibitorini sintez qilish
jarayonidan laboratoriya lavhasi.*

Annotatsiya.

p-Fenilendiamin, formalin va monoxlorsirka kislota asosida geteroatomli oligomer tabiatli korroziya ingibitorini olish, komponentlar mol nisbatining mahsulot himoyalash xususiyatlariga ta'siri hamda sintez mahsulotining funksional va termik tavsiflari o'rganildi. *p*-Fenilendiamin:formalin:monoxlorsirka kislota nisbatlari 1:1:1, 2:2:1 va 1:2:2 ko'rinishida solishtirildi. St20 uglerodli po'latda aniqlangan himoyalash darajasi mos ravishda 82,22; 94,31 va 89,19% bo'lib, 2:2:1 mol nisbat eng samarali tarkib sifatida belgilandi. FTIR spektri azot va kislorod saqlovchi funksional fragmentlar hamda aromatik tuzilmalarga xos yut-ilishlarni ko'rsatdi. TGA/DTA natijalarida 38,22–389,44 °C oralig'ida 49,785%, 388,02–750,29 °C oralig'ida esa 32,444% massa yo'qotilishi qayd etildi. Olingan natijalar sintez qilingan oligomerning St20 po'latni korroziyadan himoyalashda istiqbolli ekanini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar:

p-fenilendiamin, oligomer, korroziya ingibitor, St20 po'lat.

Аннотация.

Исследованы синтез гетероатомсодержащего олигомерного ингибитора коррозии на основе *p*-фенилендиамин, формалина и монохлоруксусной кислоты, влияние мольного соотношения компонентов на защитные свойства продукта, а также его функциональные и термические характеристики. Для соотношений *p*-фенилендиамин:формалин:монохлоруксусная кислота 1:1:1, 2:2:1 и 1:2:2 степень защиты стали Ст20 составила соответственно 82,22; 94,31 и 89,19%. Оптимальным признано соотношение 2:2:1. Данные ИК-Фурье спектроскопии подтверждают наличие ароматических, азот- и кислородсодержащих функциональных фрагментов. По данным ТГА/ДТА потеря массы составила 49,785% в интервале 38,22–389,44 °C и 32,444% в интервале 388,02–750,29 °C. Результаты показывают перспективность синтезированного олигомера для ингибиторной защиты углеродистой стали.

Ключевые слова:

p-фенилендиамин, олигомер, ингибитор коррозии, сталь Ст20.

Abstract.

A heteroatom-containing oligomeric corrosion inhibitor based on *p*-phenylenediamine, formalin and monochloroacetic acid was synthesized, and the effect of component molar ratio on its protective performance and physicochemical characteristics was evaluated. *p*-Phenylenediamine:formalin:monochloroacetic acid ratios of 1:1:1, 2:2:1 and 1:2:2 gave protection efficiencies of 82.22, 94.31 and 89.19% for St20 carbon steel, respectively, identifying 2:2:1 as the most effective composition among those studied. FTIR analysis supported the presence of aromatic fragments and nitrogen- and oxygen-containing functional groups. TGA/DTA revealed mass losses of 49.785% at 38.22–389.44 °C and 32.444% at 388.02–750.29 °C. The results indicate that the synthesized oligomer is a promising corrosion inhibitor for St20 carbon steel.

Key words:

p-phenylenediamine, oligomer, corrosion inhibitor, St20 steel.

Kirish.

Metall konstruksiyalarning korroziyasi kimyo, neft-gaz, energetika va mashinasozlik korxonalarida material sarfi, ta'mirlash xarajatlari hamda uskunalar ishonchliligiga bevosita ta'sir ko'rsatadi. Uglerodli po'latlar iqtisodiy va texnologik afzalliklari sabab keng qo'llansa-da, agressiv muhitlarda ularning elektrokimyoviy yemirilishi tezlashadi. Organik ingibitorlardan foydalanish korroziya tezligini muhit tarkibini tubdan o'zgartirmasdan kamaytirish imkonini beradigan amaliy yondashuvlardan biridir.¹

Organik ingibitorlarning samaradorligi molekula-da donor geteroatomlar, aromatik π -elektron tizimlar va metall sirtiga yaqinlashishga imkon beruvchi funksional guruhlarining mavjudligi bilan bog'liq. Azot va kislorod saqlovchi markazlar metall-eritma fazalar chegarasida adsorbsion o'zaro ta'sirlarga kirishib, sirtning elektrokimyoviy faol qismlarini qisman to'sishi mumkin.² Oligomer tabiatli ingibitorlarda adsorbsiya markazlarining bitta makromolekulyar tizimda takrorlanishi sirt bilan ko'p nuqtali o'zaro ta'sir yuzaga kelishi uchun sharoit yarata-di. Shu jihatdan *p*-fenilendiaminning ikki amino guruhi va aromatik halqasi, formaldegidning kondensatsion faoliyati hamda monoxlorsirka kislotaning karboksil va xlorometil

1 Chen L., Lu D., Zhang Y. Organic Compounds as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in HCl Solution: A Comprehensive Review. Materials. 2022. Vol. 15, No. 6. Art. 2023. DOI: 10.3390/ma15062023.

2 Desai P.D., Pawar C.B., Avhad M.S., More A.P. Corrosion inhibitors for carbon steel: A review. Vietnam Journal of Chemistry. 2023. Vol. 61. P. 15–42. DOI: 10.1002/vjch.202200111.

fragmentlari bitta tizimda funksional kombinatsiya hosil qilish imkonini beradi. So'nggi tadqiqotlarda turli sinfdagi organik birikmalarning po'lat korrozijasini sekinlashtirishi molekulyar tuzilish, adsorbsiya markazlari va sirt qoplash xususiyatlari bilan izohlanadi. Bu yondashuv yangi ingibitorlarni loyihalashda molekulyar tuzilish va himoyalash samaradorligi o'rtasidagi bog'liqlikni tahlil qilish zarurligini ko'rsatadi.¹ Mazkur ishning maqsadi p-fenilendiamin, formalin va monoxlorsirka kislota asosida geteroatomli oligomer korroziya ingibitorini sintez qilish, dastlabki komponentlar mol nisbatining St20 po'latni himoyalash darajasiga ta'sirini aniqlash hamda optimal tarkibdagi mahsulotni FTIR va TGA/DTA usullari bilan tavsiflashdan iborat.

Tajriba qismi.

Sintezda p-fenilendiamin, formalin, monoxlorsirka kislota, suv va etil spirtidan foydalanildi. Korroziya sinovlarida St20 markali uglerodli po'lat namunalari qo'llanildi. Barcha tarkiblar bir xil laboratoriya sharoitida tayyorlanib, komponentlar nisbatining ta'sirini solishtirish uchun tajriba rejimi o'zgarmas saqlandi.

Oligomer ingibitorni sintez qilish.

Sintez qaytarma sovuqgich, termometr va mexanik aralashtirgich bilan jihozlangan uch bo'yinli kolbada olib borildi. Dastlab p-fenilendiamin va monoxlorsirka kislotaning hisoblangan miqdorlari suv-spirtli muhitda

bir jinsli holatga keltirildi. Reaksiya aralashma 50–55 °C gacha qizdirilib, 1 soat davomida aralashtirildi. Keyingi bosqichda formalin eritmasi tomchilab qo'shildi, so'ng harorat 75–80 °C gacha oshirilib, kondensatsion-oligomerlanish jarayoni 2 soat davom ettirildi. Jarayon tugagach, sistema xona haroratigacha sovitildi va hosil bo'lgan mahsulot filtrlash yo'li bilan ajratildi.

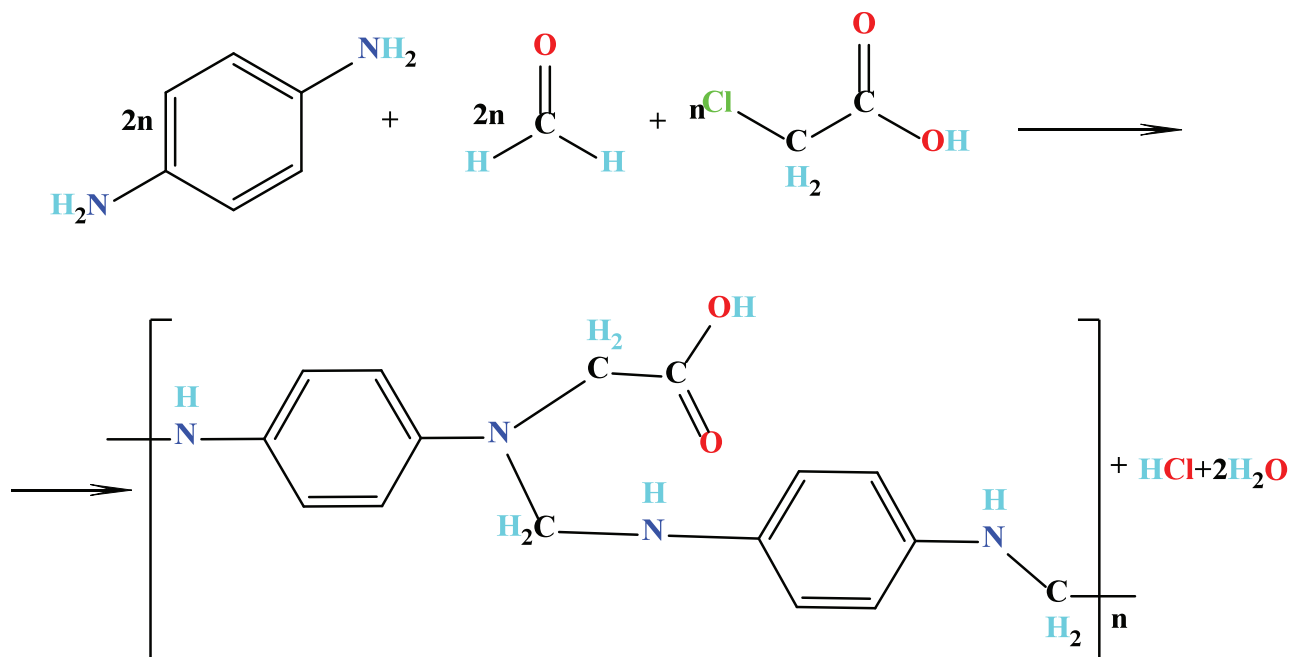
Sintezning ehtimoliy kimyoviy yo'nalishi.

Sintez tizimida p-fenilendiamin amino guruhlarining funksionallashuvi, formaldegid ishtirokidagi gidrosimetillanish va keyingi kondensatsiya bosqichlari parallel yoki ketma-ket kechishi mumkin. Monoxlorsirka kislota ishtirokida azot atomiga karboksimetil fragmentining birikishi ehtimoli ham mavjud. Shu sababli mahsulotni yagona kichik molekulyar birikma sifatida emas, balki aromatik p-fenilendiamin fragmentlari, N/O saqlovchi markazlar va metilen ko'priklari mavjud bo'lgan oligomer tizim sifatida talqin qilish ilmiy jihatdan ehtiyotkor yondashuv hisoblanadi.

Taklif etilgan sxema sintezda ishtirok etuvchi funksional fragmentlarning umumiy bog'lanish yo'nalishini ko'rsatadi. Yakuniy oligomerning aniq zanjir uzunligi va barcha strukturaviy fragmentlarning joylashuvini faqat mazkur sxema asosida qat'iy belgilash mumkin emas; shu bois spektral natijalar strukturaviy talqinni qo'llab-quvvat-

2-rasm.

p-Fenilendiamin, formalin va monoxlorsirka kislota asosida PPD-F-MK oligomer tizimi hosil bo'lishining taklif etilgan reaksiya sxemasi.



¹ Zhao W., Li F., Lv X., Chang J., Shen S., Dai P., Xia Y., Cao Z. Research Progress of Organic Corrosion Inhibitors in Metal Corrosion Protection. Crystals. 2023. Vol. 13, No. 9. Art. 1329. DOI: 10.3390/cryst13091329.

PPD-F-MK korroziya ingibitorining turli mol nisbatlarda St20 po'latni himoyalash darajasi

№	Ingibitor	PPD:formalin:MK mol nisbati	Himoyalash darajasi, Z (%)
1	PPD-F-MK	1:1:1	82,22
2	PPD-F-MK	2:2:1	94,31
3	PPD-F-MK	1:2:2	89,19

lovchi dalil sifatida ko'rib chiqildi.

Korroziyadan himoyalash darajasini baholash.

Komponentlar nisbatining mahsulot xossalariga ta'sirini aniqlash uchun p-fenilendiamin:formalin:monoxlorsirka kislota nisbatlari 1:1:1, 2:2:1 va 1:2:2 qilib tanlandi. Har bir tarkib uchun St20 uglerodli po'latning himoyalash darajasi tajribaviy ravishda baholandi. Himoyalash darajasi quyidagi umumiy ifoda asosida hisoblandi:

$$Z = [(K_0 - K_i) / K_0] \times 100\%$$

bu yerda K_0 — ingibitorsiz muhitdagi korroziya tezligi; K_i — ingibitor ishtirokidagi korroziya tezligi. Komponentlar nisbatini solishtirishda boshqa tajriba omillari bir xil saqlandi.

Natijalar va ularning muhokamasi.

1-jadvaldan ko'rinadiki, boshlang'ich komponentlarning mol nisbati oligomer mahsulotining himoyalash xususiyatiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. 1:1:1 nisbatda $Z = 82,22\%$ bo'lgan. Formalin ulushi ikki molgacha oshirilganda, ya'ni 2:2:1 nisbatda, himoyalash darajasi 94,31% ga yetgan. Bu 1:1:1 tarkibga nisbatan 12,09 foiz punkt yuqori natijadir. Monoxlorsirka kislota ulushi ham ikki molgacha oshirilgan 1:2:2 tarkibda himoyalash darajasi 89,19% gacha pasaygan. Demak, samaradorlik funksional reagent miqdorini shunchaki oshirish bilan chiziqli ravishda ortmaydi. O'rganilgan tarkiblar doirasida p-fenilendiamin, formalin va monoxlorsirka kislota o'rtasidagi 2:2:1 nisbat adsorbsiya markazlari soni, oligomer zanjirining shakllanishi va metall sirtini qoplash qobiliyati o'rtasida nisbatan qulay muvozanat hosil qilgan deb qaralishi mumkin. Organik ingibitorlar bo'yicha adabiyotlarda molekuladagi donor markazlar soni bilan bir qatorda fazoviy tuzilish, protonlanish holati, aromatik tizim va adsorbsion qatlarning barqarorligi ham himoyalash samaradorligiga ta'sir qilishi qayd etiladi. Shu nuqtai nazardan, 2:2:1 tarkibning ustunligi faqat bitta funksional guruh miqdori bilan emas, balki butun oligomer tizimining sirt bilan o'zaro ta'sirlashish xususiyati bilan izohlanishi maqsadga muvofiq.²

FTIR spektroskopik tahlil

FTIR spektrida 2827,64; 2627,55; 2544,11; 1678,07; 1651,07; 1573,91; 1543,08; 1500,26; 1423,47; 1282,68; 1186,07; 1129,81; 1018,41; 933,53; 879,54; 825,53; 783,10; 729,09; 626,87 va 559,61 cm^{-1} sohalarida yutilish maksimumlari qayd etildi. 2500–3300 cm^{-1} oralig'idagi keng yutilish vodorod bog'langan O–H, jumladan karboksil tabiatli guruhlar bilan bog'liq bo'lishi mumkin. 1678,07–1651,07 cm^{-1} sohadagi intensiv signallar karbonil guruhlar va konjugatsiyalangan fragmentlarning tebranishlariga mos keladi. 1573,91; 1543,08 va 1500,26 cm^{-1} atrofidagi yutilishlar aromatik halqaning C=C skelet tebranishlari hamda azot saqlovchi fragmentlar vibratsiyalariga mos kelishi mumkin. 1282,68–1018,41 cm^{-1} oralig'idagi signallar C–N va C–O bog'lari mavjud bo'lgan sohalariga to'g'ri keladi. 825,53; 783,10 va 729,09 cm^{-1} dagi yutilishlar almashingan aromatik halqalarning tekislikdan tashqari C–H deformatsion tebranishlari bilan bog'lanishi mumkin. Spektral belgilarni alohida-alohida qat'iy strukturaviy isbot sifatida talqin qilishdan ko'ra, ularning umumiy majmuasi asosida aromatik, azot va kislorod saqlovchi funksional fragmentlarning mavjudligini baholash to'g'riroq. Ushbu xususiyatlar oligomerining metall sirtiga adsorbsiya qilish ehtimolini oshiruvchi strukturaviy omillar sifatida qaraladi.

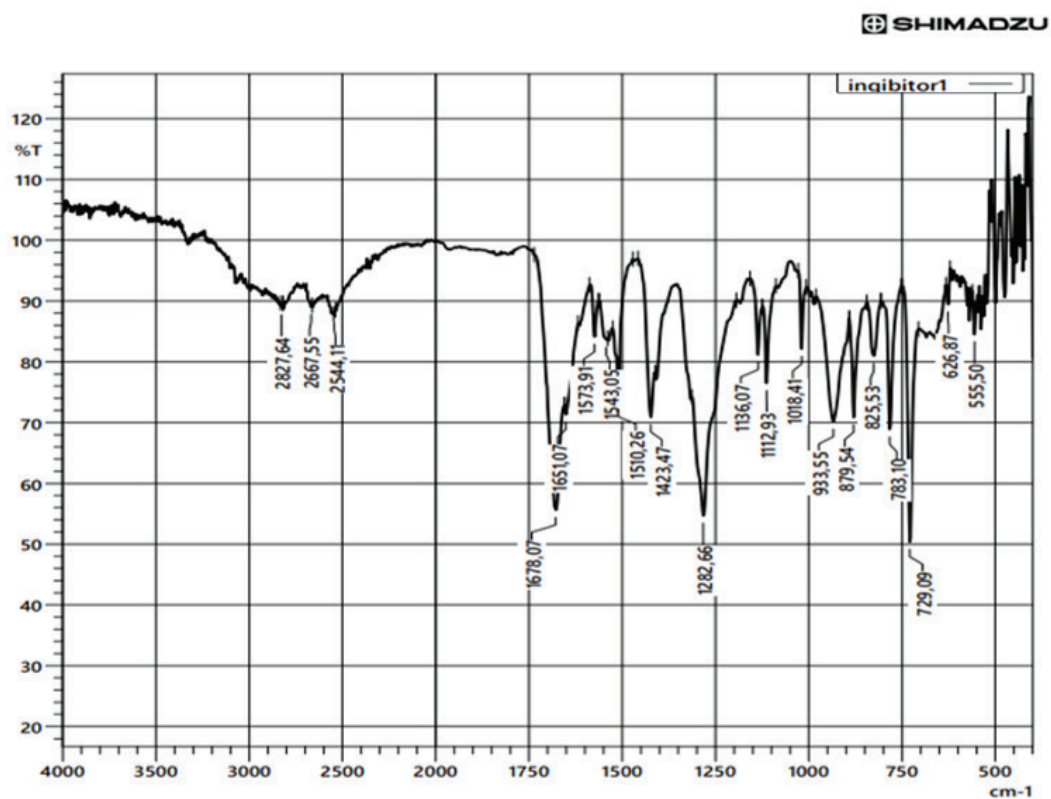
Termogravimetrik va differensial termik tahlil

TGA/DTA tahlili PPD-F-MK oligomerining termik o'zgarishlari bir necha bosqichda kechishini ko'rsatdi. 38,22–389,44 °C oralig'ida 49,785% massa yo'qotilishi qayd etilgan. Ushbu keng intervalda namlik va past molekulyar komponentlarning ajralishi bilan birga oligomer skeletining dastlabki termik parchalanish jarayonlari ham ustma-ust kelishi mumkin. 388,02–750,29 °C oralig'ida qo'shimcha 32,444% massa yo'qotilishi kuzatilgan. Ikki bosqich bo'yicha umumiy massa yo'qotilishi 82,229% ni tashkil etadi, 750 °C atrofidagi hisobiy qoldiq ulushi esa taxminan 17,77% ga teng. DTA egri chizig'ida 218,80–243,66 °C intervalida, maksimumi 238,11 °C

2 Aslam R., Serdaroglu G., Zehra S., Verma D.K., Aslam J., Guo L., Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A. Corrosion inhibition of steel using different families of organic compounds: Past and present progress. Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 348. Art. 118373. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118373.

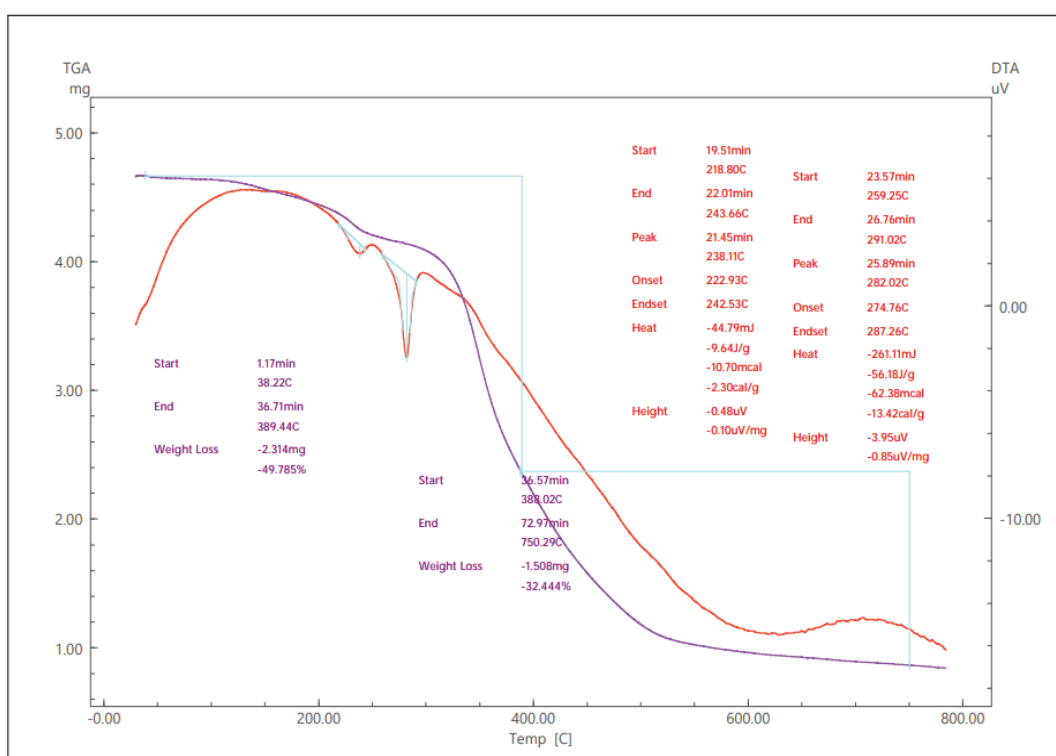
3-rasm.

PPD-F-MK oligomer korroziya ingibitorining FTIR spektri.



4-rasm.

PPD-F-MK korroziya ingibitorining TGA/DTA termogrammasi.



bo'lgan birinchi termik hodisa hamda 259,25–291,02 °C oralig'ida, maksimumi 282,02 °C bo'lgan ikkinchi termik hodisa qayd etilgan. Mazkur natijalar mahsulotning bitta aniq haroratda parchalanadigan oddiy molekulyar modda emas, balki tarkibiy fragmentlari turlicha termik barqarorlikka ega oligomer tizim ekanini ko'rsatadi. Shu bilan birga, TGA/DTA natijalari sintez mahsulotining korroziya ingibitori sifatidagi samaradorligini bevosita isbotlamaydi, balki uning termik tavsifini to'ldiradi.

PPD-F-MK ning St20 po'lat yuzasidagi ehtimoliy ingibirlash mexanizmi.

PPD-F-MK ning yuqori himoyalash darajasi uning tarkibidagi amino va boshqa azotli markazlar, karboksil tabiatli kislorod atomlari hamda aromatik π -elektron tizimlarning metall–eritma fazalar chegarasidagi o'zaro ta'sirlari bilan izohlanishi mumkin. Bunday funksional markazlar po'lat sirtidagi faol sohalarga adsorbsiyalanib, agressiv muhitning metall bilan to'g'ridan-to'g'ri kontaktda bo'lishini cheklaydi.¹ Oligomer zanjirining nisbatan katta o'lchami sirtning kengroq qismini qoplash uchun qulaylik yaratishi mumkin. Bunda himoya ta'siri anod va katod reaksiyalarining faol markazlarini qisman bloklash, korrozion zarrachalarning sirtga yetib borishini qiyinlashtirish va sirt qoplanish darajasini oshirish orqali namoyon bo'lishi ehtimol qilinadi. Shu bilan birga, FTIR spektri asosida aniq Fe–N yoki Fe–O koordinatsion bog'i hosil bo'lganini qat'iy tasdiqlash mumkin emas. Bunday xulosa sirtga sezgir spektroskopik usullar yoki qo'shimcha elektrokimyoviy va adsorbsion ma'lumotlar bilan mustahkamlanishi lozim. Mazkur maqolada mexanizm mavjud tajriba natijalari bilan mos keladigan ehtimoliy adsorbsion model sifatida talqin qilindi.

Natijalarning adabiyotlar bilan qiyosiy talqini.

Uglerodli po'lat uchun organik korroziya ingibitorlari bo'yicha zamonaviy sharhlarda N, O va S kabi donor atomlar, aromatik tizimlar va konjugatsiyalangan fragmentlar himoyalash samaradorligiga ta'sir etuvchi asosiy strukturaviy omillar sifatida ko'rsatiladi. PPD-F-MK tarkibida azot va kislorod saqlovchi markazlarning bir oligomer tizimda birlashgani uni ushbu umumiy strukturaviy mezonlarga moslashtiradi.² Mazkur tadqiqotning o'ziga xos jihati shundaki, komponentlar nisbatining o'zgarishi bevosita St20 po'latdagi himoyalash darajasi bilan solishtirildi va 2:2:1 tarkibning ustunligi tajribaviy ravishda ko'rsa-

tildi. Shuning uchun maqoladagi asosiy ilmiy natija faqat yangi oligomer olish bilan cheklanmaydi; tarkib–xossa bog'liqligining aniqlanishi ham muhim hisoblanadi. Mualliflar tomonidan amin asosidagi korroziya ingibitorlarining molekulyar tuzilishi va amaliy istiqbollari bo'yicha olib borilgan tadqiqotlarda ham molekulyar dizayn, donor markazlar va adsorbsiya mexanizmi o'rtasidagi bog'liqlik muhim omil sifatida qaraladi. Bu yondashuv PPD-F-MK tizimida kuzatilgan natijalarni kengroq amaliy kontekstda talqin qilishga imkon beradi.³

Xulosa.

p-Fenilendiamin, formalin va monoxlorsirka kislota asosida PPD-F-MK oligomer korroziya ingibitori sintez qilinib, St20 po'lat uchun 1:1:1, 2:2:1 va 1:2:2 mol nisbatlarda himoyalash darajasi mos ravishda 82,22; 94,31 va 89,19% ekani aniqlandi; 2:2:1 nisbat optimal deb topildi. FTIR va TGA/DTA natijalari mahsulotning funksional hamda termik xususiyatlarini tavsiflab, PPD-F-MK oligomerining St20 po'latni korroziyadan himoyalash uchun istiqbolli ekanini ko'rsatdi.

1 Chen L., Lu D., Zhang Y. Organic Compounds as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in HCl Solution: A Comprehensive Review. Materials. 2022. Vol. 15, No. 6. Art. 2023. DOI: 10.3390/ma15062023.

2 Zhao W., Li F., Lv X., Chang J., Shen S., Dai P., Xia Y., Cao Z. Research Progress of Organic Corrosion Inhibitors in Metal Corrosion Protection. Crystals. 2023. Vol. 13, No. 9. Art. 1329. DOI: 10.3390/cryst13091329.

3 Normurotov J.B., Akhmedov U.Ch., Karimov M.U., Kiyomov Sh., Bozorov S.T., Toshbekov O.A., Olimova D.M., Narkabilova R., Khayrullaev Ch.Q. Rational mo Review and Letters. 2026. Vol. 9, No. 4. P. 1781–1795. DOI: 10.22034/crl.2026.578828.1807.