

УДК 541.13+541.14:661

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ
ОЛИГОГИДРОКСИМАГНИЙМЕТАКРИЛАТА
НА ОКИСНО-РУТЕНИЕВО-ТИТАНОВОМ АНОДЕ****Э.М.Кулиев, Т.А.Асланов, И.А.Гусейнов, Г.Д.Гейдарова, Н.М.Агаев***Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана,
г.Сумгайыт, e-mail: ipoma@science.az*

Исследовано фотоэлектрохимическое хлорирование олигогидроксимагнийметакрилата методом электролиза в водном растворе соляной кислоты на окисно-рутениево-титановом аноде при облучении реакционной зоны видимым светом при температуре 20-30 °С. Изучено ингибирующее действие хлорированного олигогидроксимагнийметакрилата в качестве ингибитора коррозии стали. Установлено, что при температуре 60 °С и концентрации ингибитора 0.5 и 1.0 г/л в 5н соляной кислоте степень защиты составляет 93.5-96.0%.

Ключевые слова: олигогидроксимагнийметакрилат, фотоэлектрохимическое хлорирование, ингибитор

Для замещения в алкильной группе водородных атомов с атомом хлора ранее нами использован фотоэлектрохимический метод для хлорирования алкилароматических углеводородов, дифенилметана и полистирола [1-3].

С целью получения негорючих полимеров и ингибиторов коррозии стали нами

исследовано фотоэлектрохимическое хлорирование олигогидроксимагнийметакрилата в водных растворах соляной кислоты.

В настоящей работе исследовано фотоэлектрохимическое хлорирование олигогидроксимагнийметакрилата при температуре 20-30°С с облучением реакционной зоны видимым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотоэлектрохимическое хлорирование олигогидроксимагнийметакрилата было проведено в известной установке [1] с использованием лампы накаливания мощностью 150 Вт. Анодом служил ОрТА, катодом – графит. Электролитом служил 5% водный раствор HCl. Указанный олигомер вместе с электролитом помещали в электролизер, снабженный графитовым катодом и анодом ОрТА, с облучением реакционной зоны видимым светом. Процесс хлорирования осуществляли при плотности тока 0.1-0.15 А/см² и температуре 20-30°С. Олигогидроксимагнийметакрилат брали в

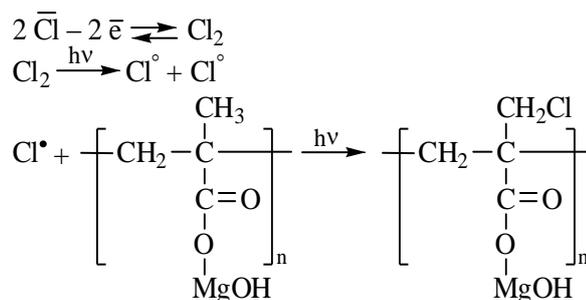
количестве 2 г. Время хлорирования гидроксимагнийметакрилата составляло от 2 до 8 ч. Образующийся в объеме электролита продукт сливали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили в вакуумном шкафу при температуре 40°С.

Полученный хлорированный олигомер представляет собой коричневые кристаллы, труднорастворимые в воде. Молекулярная масса продукта составляла 950-1000. Процентное содержание хлора в продукте составило 22%. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

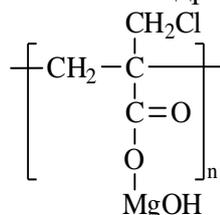
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса получения хлорированного олигогидроксимагнийметакрилата методом электролиза в водном растворе соляной кислоты на окисно-рутениево-титановом аноде при облучении реакционной зоны видимым светом показало,

что при этом происходит диссоциация электрохимически генерируемого хлора при поглощении волны $\lambda_{\max} = 4785 \text{ \AA}$ (5020Å), направляющего реакцию в сторону цепного радикального механизма:



Структура и состав хлорированного олигогидроксимагнийметакрилата формулы



определены методом ИК-спектроскопии и элементным анализом. Проведена сравнительная характеристика ИК-спектров олигогидроксимагнийметакрилата и хлорированного полимера. Установлено, что полоса поглощения в области 310 см^{-1} , характеризующая О–Mg- связь, а также относительная интенсивность полосы поглощения $1570\text{-}1530 \text{ см}^{-1}$, характеризующая СОО-группу, практически идентичны в обоих спектрах [4].

Изложенное свидетельствует о том, что группа – СОО – Mg во время реакции не претерпевает изменения. Полоса поглощения в области 1270 см^{-1} характеризуется группой CH_2Cl .

Изучено влияние плотности тока, освещенности облучения и количества электричества на процесс фотоэлектрохимического хлорирования олигогидроксимагнийметакрилата. На рис. 1 представлена зависимость выхода хлорированного олигомера (полимера) от плотности тока. Видно, что наиболее высокие значения выходов наблюдаются при проведении фотоэлектрохимического хлорирования при плотности тока 0.2 А/см^2 , они составляет 65-70%. При дальнейшем увеличении плотности тока выход хлорированного олигомера уменьшается, что связано с перегревом электролита, способствующего, по-видимому, протеканию побочных реакций.

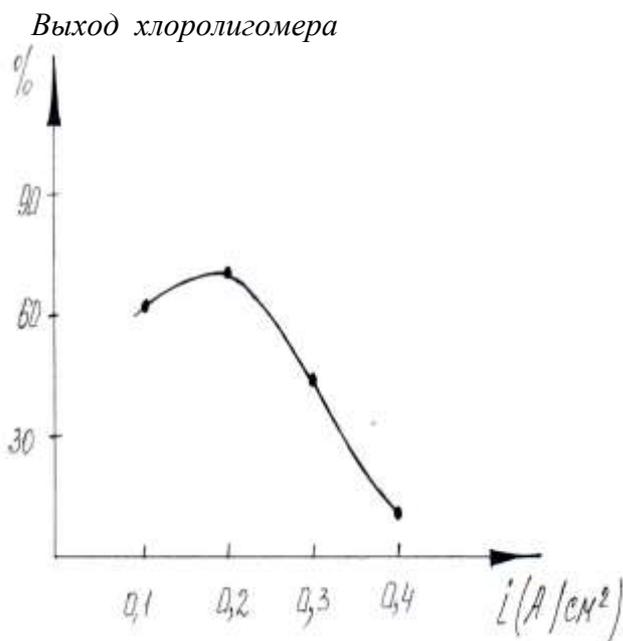


Рис.1. Влияние плотности тока на выход хлорированного олигомера:
 $L = 20 \cdot 10^3 \text{ Лк}$ и $t = 20\text{-}30^\circ\text{C}$.

Из рис. 2 видно, что увеличение освещенности облучения в значительной степени увеличивает выход синтезируемого хлорированного олигогидроксимагнийметакрилата. Установлено, что с увеличением освещенности реакционной зоны видимым светом от $10 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ Лк выход хлорированного полимера увеличивается от 30 до 75% по веществу.

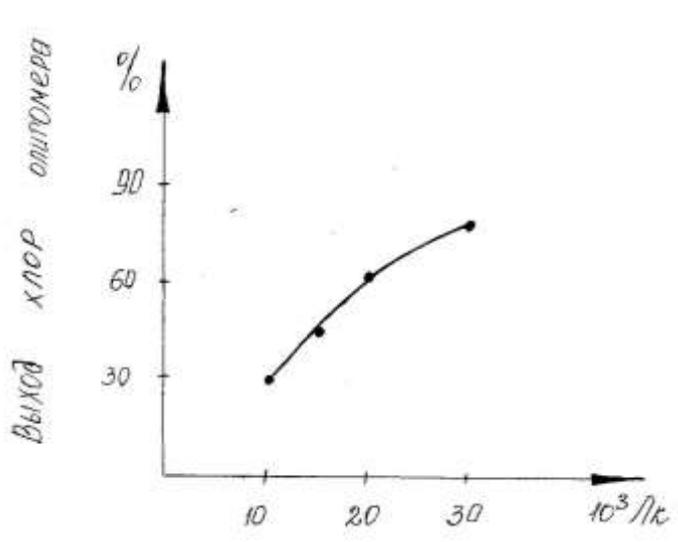


Рис.2. Влияние освещенности облучения на выход хлорированного олигомера: $i = 0.1$ А/см², $t = 20-30^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч.

Выход хлоролигомера

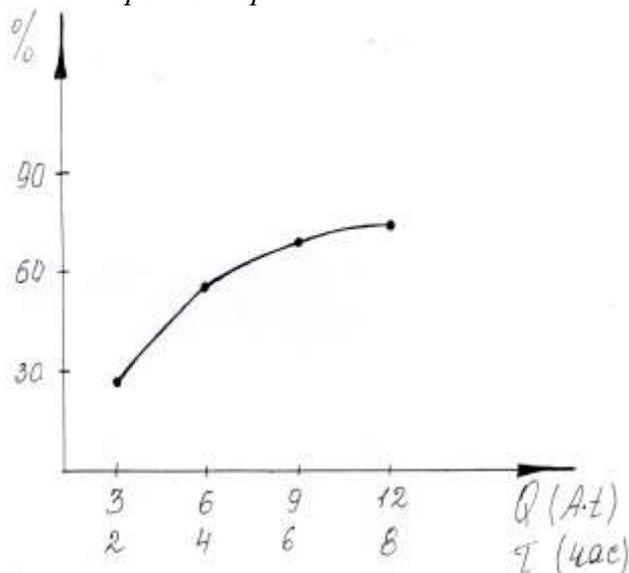


Рис.3. Влияние количества электричества и продолжительности опыта на выход хлорированного олигомера: $L = 20 \cdot 10^3$ Лк, $t = 20-30^\circ\text{C}$, $i = 0.15$ А/см².

Ингибирующее коррозию стали действие хлоролигогидроксимагнийметакрилата определяли гравиметрическим методом в

5н растворе соляной кислоты при температуре экспериментов $20, 40$ и 60°C и концентрации ингибитора $0.25; 0.5; 1.0$ г/л (табл.).

Исследование хлоролигогидроксимагнийметакрилата в качестве ингибитора коррозии стали

t, °С	Концентрация ингибитора, г/л	5н НСІ	
		Скорость коррозии, кг/м ² ·ч	Степень защиты, %
20	0.25	2.1	74.6
	0.5	2.0	75.8
	1.0	1.8	78.3
40	0.25	18.0	69.5
	0.5	12.0	79.9
	1.0	9.4	84.2
60	0.25	36.0	87.4
	0.5	18.0	93.5
	1.0	11.5	96.0

Как видно из таблицы, оптимальные условия ингибирования коррозии следующие: температура 40-60°С, концентрация

ингибитора 0.5-1.0 г/л. Наблюдаемый при этом эффект в 5н соляной кислоте составляет 93.5-96%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев Э.М., Рзаева С.З., Гусейнов И.А. и др. // Азерб. хим. журн. 1982. № 6. С. 67.
2. Агаев У.Х., Кулиев Э.М., Гусейнов И.А. и др. // Азерб. хим. журн. 1984. № 4. С. 44.
3. Агаев У.Х., Гусейнов И.А., Кулиев Э.М. и др. // Тез. докл. XI Всесоюз. сов. По электрохимии органических соединений. Москва, Львов. 1986. С. 200.
4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

FOTOELEKTROKİMYƏVİ YOL İLƏ OLİGOHİDROKSİMAGNEZİUMMETAKRİLATIN RUTENİUM-TİTAN-OKCİDİ ANODUNDA XLORLAŞMASI

E.M.Quliyev, T.A.Aslanov, İ.A.Hüseynov, G.D.Heydərova, N.M.Ağayev

Hidrogen xlorid turşusunun sulu məhlulunda 20-30 °S temperaturda elektroliz metodu ilə rutenium titan oksidi anodunun iştirakı ilə görünən işıqdan istifadə etməklə oliqohidroksimaqneziummetakrilatın fotoelektrokimyəvi xlorlaşması tədqiq olunmuşdur. Xlorlaşdırılmış oliqohidroksimaqneziummetakrilatın korroziyaya qarşı ingibitor kimi təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 60 °S temperaturda ingibitorun konsentrasiyası 0.5 və 1.0 q/l-in 5n hidrogenxlorid turşusunun sulu məhlulunda mühafizə dərəcəsi 93.5-96%-dir.

PHOTOELECTROCHEMICAL CHLORINATION OF OLIGOHYDROXY MAGNESIUM METHACRYLATE ON RUTHENIUM-TITANIUM-OXIDE ANODE

E.M.Kuliev, T.A.Aslanov, I.A.Guseinov, G.D.Geydarova, N.M.Agaev

The photoelectrochemical chlorination of oligohydroxy magnesium methacrylate by the method of electrolysis in aqueous solution of hydrochloric acid on oxide-ruthenium-titanium anode at irradiation of reaction zone by visible light at temperature 20-30°C has been investigated. An inhibiting effect of chlorinated oligohydroxy magnesium methacrylate as steel corrosion inhibitor has been studied. It has been established that at temperature 60°C and inhibitors concentration of 0.5 and 1.0 g/l in 5n hydrochloric acid a degree of protection is 93.5-98.0%.

