(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 244725 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439974**
(22) Data zgłoszenia: **2021.12.23**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.26 BUP 26/2023**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.26 WUP 09/2024**

(51) MKP:
C07C 211/62 *(2006.01)*
C07C 209/68 *(2006.01)*
C07C 303/32 *(2006.01)*
C23F 11/00 *(2006.01)*
C23F 11/14 *(2006.01)*
C23F 11/16 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
JAROSŁAW WOJCIECHOWSKI, Koziegłowy, PL
SZYMON ZNANIECKI, Poznań, PL
KATARZYNA SZWABIŃSKA, Poznań, PL
ANDRZEJ SKRZYPCZAK, Poznań, PL
GRZEGORZ LOTA, Poznań, PL
MAREK BARANIAK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:
Nowe ciecze jonowe z anionem 2,5-dihydroksybenzenosulfonowym oraz kationem amoniowym zawierającym podstawnik cykloalkilowy, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki ochrony elementów stalowych przed korozją

PL 244725 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe ciecze jonowe z anionem 2,5-dihydroksybenzenosulfonowym oraz kationem amoniowym zawierającym podstawnik cykloalkilowy, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środków ochrony elementów stalowych przed korozją.

Korozja jest to proces niszczenia materiału pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania otaczającego środowiska. Zjawisko to ma duże znaczenie dla gospodarki. Przykładowo przyjmuje się, że korozji ulega od ok. 25% do ok. 33% produkcji żelaza rocznie, a straty spowodowane tym procesem w krajach wysokorozwiniętych szacowane są na ok. 3–5% PKB. [Z. Grzesik, Systematyka procesów korozyjnych].

Należy podkreślić, że procesy korozyjne, zachodzą również w przypadku stali nierdzewnej, chociaż sama nazwa mogłaby to wykluczać. Ogólnie, stale określane jako „nierdzewne", są to stale które nie wykazują tworzenia się rdzy w normalnych warunkach środowiskowych, tj. w obecności tlenu atmosferycznego i wilgoci. Stale nierdzewne to stopy na bazie żelaza z dodatkiem $\geq$ 10,5% wag. chromu, $\leq$ 1,2% wag. węgla, mogą też zawierać inne pierwiastki np. nikiel. Stale tego typu można podzielić na następujące grupy: stale austenityczne (dominujące), ferrytyczne, martenzytyczne i ferrytyczno-austenityczne (duplex). Zawierająca tlenki warstwa wierzchnia różni się zasadniczo od warstwy tlenkowej na stalach węglowych. Oprócz tlenków żelaza warstwa powierzchniowa zawiera tlenki pierwiastków stopowych, głównie chromu, ale również niklu, a nawet w niektórych typach stali także glinu, tytanu, niobu i wielu innych. Warstwa tlenku jest silnie wzbogacona chromem, natomiast warstwa stali bezpośrednio pod warstwą tlenku jest zubożona w ten pierwiastek. [Praca zbiorowa Introduction to Stainless Steels w Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels ed, J.R. Davis 2000 ASM International] [European stainless steel development association. Stainless Steel Tables of Technical Properties –Chemical Composition, Mechanical Properties, Physical Properties].

Brak widocznej rdzy wynika z tworzenia się warstewki, która jest szczelna, ale i cienka zarazem, co ogranicza proces korozji. Tworzenie się tej warstewki nadaje stalom nierdzewnym odporność na korozję powierzchniową, ale niekiedy są one podatne na korozję wżerową. To punktowe, ale głębokie rozpuszczanie metalu pokrytego tlenkiem, w określonych środowiskach agresywnych jest jednym z najczęstszych, a często katastrofalnych przyczyn awarii struktur metalowych. Proces korozji wżerowej, chociaż może wynikać z niewielkich wahań składu warstwy powierzchniowej, naprężenia, obecności inkluzji/wtrąceń (np. siarczkowych), drobnych różnic składów poszczególnych ziaren stopu blisko powierzchni detalu, ma charakter losowy, sporadyczny, a przewidywanie czasu i lokalizacji zdarzeń pozostaje niezwykle trudne. Uwzględniając fakt, że zastosowanie stali nierdzewnej jest bardzo szerokie: od popularnych naczyń kuchennych, aż po kluczowe elementy wysokospecjalistycznych urządzeń nawet takich jak reaktory jądrowe, czy elementy statków powietrznych i kosmicznych, problem ograniczenia korozji stali nierdzewnej jest zagadnieniem ważnym [R.K. Gupta, N. Birbilis Corrosion Science 92 (2015) 1–15].

Ilość badań oraz rozwiązań wynalazczych dotyczących ochrony antykorozyjnej różnego typu stali jest bardzo duża. Metody ochrony przed korozją ulegają nieustannej ewolucji. Już w ostatniej dekadzie XX wieku daje się zauważyć coraz silniejsze ukierunkowanie badań na opracowywanie technologii bezpiecznych dla człowieka i przyjaznych środowisku. Przykładem może być ograniczenie wielkości produkcji powłok w oparciu o związki Cr(VI), które pomimo wysokich parametrów dekoracyjnych, technicznych i ochronnych (twardość, odporność na korozję), są technologiami wysoce kancerogennymi i toksycznymi dla człowieka oraz wysoce szkodliwymi dla środowiska. Ogólnie metody ochrony elementów stalowych przed korozją można podzielić na metaliczne i niemetaliczne. W obrębie pierwszej grupy istnieje cała gama metali i stopów nakładanych najczęściej elektrochemicznie (np. powłoki Zn, Ni, Cr, Cu, Pb, Sn, mosiądz, brąz, stop Ni-Zn), chemicznie (głownie Ni) lub ogniowo (głównie Zn, Sn). Druga grupa metod to bardzo szerokie spektrum różnych rodzajów warstw opartych o związki nieorganiczne (takie jak trudno rozpuszczalne tlenki czy sole nieorganiczne), a także związki organiczne, w tym m.in. polimery, związki oligomeryczne oparte o krzem (siloksany), czy popularne różne typy farb będących często mieszaniną związków organicznych i nieorganicznych, które mogą być nakładane bezpośrednio na powierzchnię ochranianego elementu oraz substancje wprowadzane do środowiska, w którym dany element się znajduje.

Wiele związków nieorganicznych oraz organicznych, które zostają wprowadzone do środowiska agresywnego, korozyjnego nazywanych jest inhibitorami procesu korozji. Część z nich hamuje korozję metaliczną poprzez tworzenie ochronnej warstwy powierzchniowej, która izoluje metal od otaczającego

(korozyjnego) środowiska. Większość inhibitorów organicznych to związki heterocykliczne zawierające polarne grupy funkcyjne, takie jak $-NO_2$, - OH, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-NH_2$, $-COOC_2H_5$, $-CONH_2$, -COOH, itp. Te polarne grupy funkcyjne oraz sprzężone π-elektrony wiązań wielokrotnych (podwójnych i potrójnych) pełnią rolę centrów adsorpcji podczas oddziaływań metal-inhibitor. Ten rodzaj adsorpcji prowadzi pośrednio do blokowania miejsc na powierzchni, w których przebiegają reakcje anodowe i katodowe. Na adsorpcję tych inhibitorów ma wpływ kilka czynników, takich jak m.in. natura elektrolitu, struktura elektronowa cząsteczek inhibitora, natura podstawników, temperatura roztworu, czas ekspozycji, rodzaj ochranianego metalu itp. [Ch. Verma, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi *Ionic Liquids as Green Corrosion Inhibitors for Industrial Metals and Alloys* in Green Chemistry ed. H. Saleh, M. Koller Intechopen 2018 ISBN 978-953-51-3848-8].

Chociaż tradycyjne organiczne inhibitory korozji są nadal stosowane w wielu gałęziach przemysłu, to jednak wiele z nich wykazuje toksyczność dla istot żywych i środowiska. Dodatkowo, niekiedy zastosowanie inhibitorów organicznych, szczególnie polimerowych i wysokocząsteczkowych związków organicznych jest ograniczone ze względu na ich bardzo niską rozpuszczalność w polarnych mediach korozyjnych. W poszukiwaniu bardziej przyjaznych środowisku zamienników zwrócono uwagę na grupę związków, które określa się mianem cieczy jonowych. Związki tego typu definiuje się jako sole o temperaturze topnienia poniżej 373 K, przy czym kation jest organiczny, a anion może być resztą kwasową kwasów nieorganicznych jak i organicznych. Praktycznie nieskończona kombinacja kationów i anionów daje bardzo duże możliwości modyfikacji struktury oraz ich właściwości fizykochemicznych. Niska prężność par, niska toksyczność, niepalność oraz wysoka stabilność termiczna, jak i chemiczna sprawiły, że ciecze jonowe zalicza się do tzw. zielonej chemii [Ch. Verma, E. E. Ebenso, M. A. *Quraishi Ionic Liquids as Green Corrosion Inhibitors for Industrial Metals and Alloys* in Green Chemistry ed. H. Saleh, M. Koller Intechopen 2018 ISBN 978-953-51-3848-8].

Przegląd literatury ujawnia, że wiele cieczy jonowych zostało zastosowane jako skuteczne inhibitory korozji dla stali, ale zdecydowana większość artykułów dotyczy stali węglowej w środowiskach różnych roztworów elektrolitów. Przykładowo Likhanova i in. [N.V. Likhanova NV, M.A. Dominguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce , H. Dorantes Corrosion Science 52 (2010) 2088–2097] wykazali, że dwie ciecze jonowe: bromek 1,3-dioktadecyloimidazoliowy i bromek N-oktadecylopirydyniowy, wykazują dobre właściwości inhibitujące proces korozji stali niskowęglowej w kwaśnych roztworach wodnych, a mechanizm polega na ich chemisorpcji na powierzchni elementu chronionego. Skuteczność inhibicji korozji dwóch innych cieczy jonowych, mianowicie chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego i wodorosiarczanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego względem stali niskowęglowej w 1 M HCl została potwierdzona metodami elektrochemicznymi i wagowymi (ubytek masy) [Q.B. Zhang, Y.X. Hua Electrochimica Acta. 54 (2009) 1881–1887]. Ilość badań dotyczących inhibitowania korozji stali nierdzewnej z wykorzystaniem cieczy jonowych jest zdecydowanie mniejsza, ale badania w tym kierunku również prowadzono. Przykładowo Lin i in. [P.C. Lin, I.W. Sun, J. K. Chang, C.J. Su, J.C Lin Corrosion Science 53 (2011) 4318–4323] po raz pierwszy zbadali charakterystykę korozji stali węglowej, stali nierdzewnej 304 (304 SS) i czystego tytanu (Ti) w cieczy jonowej chlorku glinu-1-etylo-3-metyloimidazoliowego. Spośród badanych materiałów 304 SS wykazywała maksymalną stabilność w środowisku wysokiego stężenia chlorków, a najmniejszą tytan, co było pewnym zaskoczeniem.

Istotą wynalazku są nowe ciecze jonowe z anionem 2,5-dihydroksybenzenosulfonowym o wzorze ogólnym 1, w którym w amoniowej części kationowej obok grupy cykloheksylowej, występuje podstawnik R oznaczający atom wodoru, grupę metylową lub drugą grupę cykloheksylową. Takimi cieczami są:

2,5-dihydroksybenzenosulfonian cykloheksylodimetyloamoniowy;

2,5-dihydroksybenzenosulfonian cykloheksylometyloamoniowy;

2,5-dihydroksybenzenosulfonianu cykloheksyloamoniowy;

2,5-dihydroksybenzenosulfonian dicykloheksyloamoniowy;

2,5-dihydroksybenzenosulfonian dicykloheksylometyloamoniowy.

Istotą wynalazku jest także sposób otrzymywania nowych cieczy jonowych zawierających anion 2,5-dihydroksybenzenosulfonowy o wzorze ogólnym 1, w którym w amoniowej części kationowej obok grupy cykloheksylowej, występują podstawniki R oznaczające atom wodoru, grupę metylową lub drugą grupę cykloheksylową. Sposób ten polega na tym, że kwas 2,5-dihydroksybenzenosulfonowy rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w acetonie lub acetonitrylu, poddaje się reakcji z odpowiednią aminą zawierającą w swojej strukturze podstawnik cykloalkilowy zawierający sześć atomów

węgla, rozpuszczoną korzystnie w chloroformie lub w toluenie. Dalej po odparowaniu na wyparce próżniowej usuwa się stosowane rozpuszczalniki, a otrzymane produkt suszy się w wyparce próżniowej, korzystnie w temperaturze 60°C.

Istotą wynalazku jest także zastosowanie nowych cieczy jonowych z anionem 2,5-dihydroksybenzenosulfonowym o wzorze ogólnym 1, w którym w amoniowej części kationowej obok grupy cykloheksylowej, występuje podstawnik R oznaczający atom wodoru, grupę metylową lub drugą grupę cykloheksylową, jako środków ochrony elementów stalowych przed korozją. Wyjątkowo korzystnym jest kiedy ciecze jonowe są wprowadzane do środowiska korozyjnego lub bezpośrednio na element obecny w środowisku w stężeniu 0,05–1%, korzystnie 0,1%.

Dzięki zastosowaniu powyższego rozwiązania uzyskano następujące efekty:

- Otrzymane związki mają budowę jonową, są nielotne, ich prężność par w temperaturach umiarkowanych jest praktycznie niemierzalna,
- Otrzymane sole ze względu na niskie temperatury topnienia i jonowy charakter można zaliczyć do grupy cieczy jonowych,
- Zastosowany inhibitor korozji jest związkiem nielotnym o małej toksyczności dla ludzi i środowiska naturalnego,
- Syntezowane ciecze jonowe są termicznie i chemicznie odporne, mają tendencję do tworzenia stanów szklistych w niskich temperaturach,
- W wyniku dodatku tych związków do elektrolitu, nastąpiło przesunięcie wartości potencjału korozji w kierunku wartości bardziej dodatnich w porównaniu z elektrolitem niemodyfikowanym
- Obniżyła się intensywność procesu korozji stali nierdzewnej w wyniku obniżenia wartości gęstości prądu korozji (j_{kor}),

Przykład I

Otrzymywanie 2,5-dihydroksybenzenosulfonianu cykloheksylodimetyloamoniowego

W kolbie reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny, mieszadło z grzaniem, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono 0,02 mola kwasu 2,5-dihydroksybenzenosulfonowego, który rozpuszczono w 30 ml acetonitrylu. Następnie wkroplono 0,02 mola cykloheksylodimetyloaminy rozpuszczonej w 20 ml toluenu. Po 6 godzinach intensywnego mieszania przeniesiono roztwór do wyparki próżniowej i pod zmniejszonym ciśnieniem odparowano acetonitryl. Produkt 2,5-dihydroksybenzenosulfonian cykloheksylodimetyloamonio wysuszono w suszarce próżniowej. Otrzymano ciecz jonową z wydajnością 94,5%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^{1}HNMR (DMSO) δ ppm = 0,95-1,09 (m, 1H); 1,17-1,28 (m, 3H); 1,55-1,58 (d, 1H); 1,69-1,71 (m 2H); 1,87-1,88 (s, 2H); 2,93-2,95 (t, J=3,75 Hz, 1H); 6,57-6,68 (m, 2H); 6,91-6,92 (d, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 23,84; 24,63; 30,46; 49,51; 112,90; 117,05; 118,47; 130,45; 145,98; 149,21.

Przykład II

Otrzymywanie 2,5-dihydroksybenzenosulfonianu cykloheksylometyloamoniowego

W kolbie reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny, mieszadło z grzaniem, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono 0,02 mola kwasu 2,5-dihydroksybenzenosulfonowego, który rozpuszczono w 30 ml chloroformu. Następnie wkroplono 0,02 mola cykloheksylometyloaminy rozpuszczonej w 20 ml dichlorometanu cykloheksylometyloaminy. Po 3 godzinach intensywnego mieszania przeniesiono roztwór do wyparki próżniowej i pod zmniejszonym ciśnieniem odparowano rozpuszczalniki. Produkt 2,5-dihydroksybenzenosulfonian cykloheksylometyloamoniowy wysuszono w suszarce próżniowej. Otrzymano ciecz jonową z wydajnością 92,1%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^{1}HNMR (DMSO) δ ppm = 1,06-1,10 (m, 1H); 1,18-1,26 (m, 3H); 1,55-1,58 (d, 1H); 1,71-1,72 (m 2H); 1,95-1,97 (m, 2H); 2,51 (s, 3H); 2,82-2,86 (m, 1H); 6,58-6,68 (m, 2H); 6,92-6,93 (d, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 23,89; 24,81; 24,48; 29,65; 56,95; 112,91; 117,03; 118,46; 130,45; 145,97; 149,24.

Przykład III

Otrzymywanie 2,5-dihydroksybenzenosulfonianu cykloheksyloamoniowego

W kolbie reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny, mieszadło z grzaniem, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono 0,02 mola kwasu 2,5-dihydroksybenzenosulfonowego, który rozpuszczono w 30 ml toluenu. Następnie wkroplono 0,02 mola cykloheksylometyloaminy rozpuszczonej w 20 ml acetonitrylu. Po 6 godzinach intensywnego mieszania rozdzielono otrzymany roztwór. Produkt znajdował się w dolnej warstwie, którą przeniesiono do wyparki próżniowej i pod zmniejszonym ciśnieniem odparowano pozostałości rozpuszczalników. Otrzymany 2,5-dihydroksybenzenosulfonian cykloheksyloamoniowy suszono w suszarce próżniowej. Otrzymano ciecz jonową z wydajnością 94,7%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^{1}H NMR (DMSO) δ ppm = 1,04-1,08 (m, 1H); 1,16-1,32 (m, 5H); 1,55-1,58 (d, 1H); 1,74-1,77 (d, 2H); 1,91-1,94 (d, 2H); 2,66 (s, 6H); 2,99-3,05 (m, 1H), 6,58-6,59 (d, 1H); 6,62-6,68 (m, 1H); 6,92-6,93 (d, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 24,35; 24,66; 26,03; 39,09; 64,01; 112,87; 116,94; 118,35; 130,57; 145,92; 149,21.

Przykład IV

Otrzymywanie 2,5-dihydroksybenzenosulfonianu dicykloheksyloamoniowego

W kolbie reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny, mieszadło z grzaniem, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono 0,02 mola kwasu 2,5-dihydroksybenzenosulfonowego, który rozpuszczono w 30 ml toluenu. Następnie wkroplono 0,02 mola dicykloheksyloaminy rozpuszczonej w 20 ml acetonu. Po 12 godzinach intensywnego mieszania rozdzielono otrzymany roztwór. Produkt znajdował się w dolnej warstwie, którą przeniesiono do wyparki próżniowej i pod zmniejszonym ciśnieniem odparowano pozostałości rozpuszczalników. Otrzymany 2,5-dihydroksybenzenosulfonian dicykloheksyloamoniowy suszono w suszarce próżniowej. Otrzymano ciecz jonową z wydajnością 92,3%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^{1}H NMR (DMSO) δ ppm = 1,05-1,12 (m, 2H); 1,20-1,31 (m, 7H); 1,58-1,61 (d, 2H); 1,69-1,75 (m, 4H); 1,95-1,97 (d, 4H); 3,06-3,12 (m, 2H), 6,58-6,66 (m, 2H); 6,89-6,90 (d, 1H); 8,85 (s, 1H); 9,76 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 23,90; 24,80; 28,87; 52,23; 122,81; 116,86; 118,27; 130,48; 145,91; 149,10.

Przykład V

Otrzymywanie 2,5-dihydroksybenzenosulfonianu dicykloheksylometyloamoniowego

W kolbie reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny, mieszadło z grzaniem, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr umieszczono 0,02 mola kwasu 2,5-dihydroksybenzenosulfonowego, który rozpuszczono w 30 ml acetonu. Następnie wkroplono 0,02 mola dicykloheksylometyloaminy rozpuszczonej w 20 ml chloroformu. Po 10 godzinach intensywnego mieszania rozdzielono otrzymany roztwór. Produkt znajdował się w dolnej warstwie, którą przeniesiono do wyparki próżniowej i pod zmniejszonym ciśnieniem odparowano pozostałości rozpuszczalników. Otrzymany 2,5-dihydroksybenzenosulfonian dicykloheksylometyloamoniowy suszono w suszarce próżniowej. Otrzymano ciecz jonową z wydajnością 94,5%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^{1}HNMR (DMSO) δ ppm = 1,06-1,10 (m, 2H); 1,27-1,39 (m, 7H); 1,55-1,59 (d, 2H); 1,75-1,78 (d, 4H); 1,93-1,95 (d, 4H); 2,87 (s, 3H); 3,25-3,29 (m, 2H), 6,57-6,65 (m, 2H); 6,89-6,90 (d, 1H); 8,85 (s, 1H); 9,80 (s, 1H).

^{13}CNMR (DMSO) δ ppm = 24,32; 24,49; 24,58; 26,02; 27,99; 32,02; 61,07; 112,81; 116,81; 118,18; 130,39; 145,91; 149,07.

ZASTOSOWANIE 1

Przykład przedstawia korzystny wpływ 0,1% wag. 2,5-dihydroksybenzenosulfonianu cykloheksylodimetyloamoniowego na proces korozji stali 316L w wodnym roztworze 1 M Na_2SO_4. Próbkę stali 316L odtłuszczono w acetonie (15 minut) oraz wytrawiono w gorącym (80°C) 10% roztworze KOH (15 minut).

Po każdym z tych etapów próbki stali nierdzewnej płukano w wodzie destylowanej. Na końcu elektrody badane wysuszono w suszarce w temperaturze 80°C (30 minut), po czym kondycjonowano na powietrzu przez okres 24 h. Proces mycia próbki wodą destylowaną wspomagany był każdorazowo przez wykorzystanie myjki ultradźwiękowej. Po procesie obróbki wstępnej element ze stali 316L umieszczano w naczynku elektrochemicznym, w wodnym roztworze o składzie: 0,1% wag. 2,5-dihydroksybenzenosulfonian cykloheksylodimetyloamoniowy oraz 1 M Na_2SO_4. Jako elektrodę pomocniczą wykorzystano platynę, natomiast jako elektrodę odniesienia – elektrodę siarczanowo-rtęciową. Następnie, próbkę kondycjonowano w warunkach obwodu otwartego (OCP z ang. *open circuit potential*) przez okres 4 h. W kolejnym etapie próbkę poddano badaniu techniką cyklicznej polaryzacji potencjodynamicznej (CPP z ang. *cyclic potentiodynamic polarization*) w zakresie zmian potencjału od -0,250 V vs. OCP, aż do osiągnięcia wartości prądu 10 mA w obszarze anodowym. Po tym, potencjał skanowano w kierunku katodowym, tj. do pierwotnej wartości OCP. Na podstawie otrzymanej krzywej wyznaczono wartości potencjału korozji i gęstości prądu korozji. Zastosowanie cieczy jonowej jako dodatku do roztworu elektrolitu pozwala na redukcję gęstości prądu korozji z 70,7 do 42,3 nA cm^{-2} (spadek gęstości prądu korozji o ok. 40%) oraz przesunięcie potencjału korozji w kierunku wartości bardziej dodatnich ze 120 mV do 191 mV (wartość potencjału korozji względem normalnej elektrody wodorowej).

ZASTOSOWANIE 2

Przykład przedstawia korzystny wpływ dodatku 0,1% wag. 2,5-dihydroksybenzenosulfonianu cykloheksyloamoniowego na proces korozji stali 316L w wodnym roztworze 1 M Na_2SO_4. Próbkę stali 316L odtłuszczono w acetonie (15 minut) oraz wytrawiono w gorącym (80°C) 10% roztworze KOH (15 minut). Po każdym z tych etapów próbki stali nierdzewnej płukano w wodzie destylowanej. Na końcu elektrody badane wysuszono w suszarce w temperaturze 80°C (30 minut), po czym kondycjonowano na powietrzu przez okres 24 h. Proces mycia próbki wodą destylowaną wspomagany był każdorazowo przez wykorzystanie myjki ultradźwiękowej. Po procesie obróbki wstępnej element ze stali 316L umieszczano w naczynku elektrochemicznym, w wodnym roztworze o składzie: 0,1% wag. 2,5-dihydroksybenzenosulfonian cykloheksyloamoniowy oraz 1 M Na_2SO_4. Jako elektrodę pomocniczą wykorzystano platynę, natomiast jako elektrodę odniesienia – elektrodę siarczanowo-rtęciową. Następnie, próbkę kondycjonowano w warunkach obwodu otwartego (OCP) przez okres 4 h. W kolejnym etapie próbkę poddano badaniu techniką cyklicznej polaryzacji potencjodynamicznej (CPP) w zakresie zmian potencjału od -0,250 V vs. OCP, aż do osiągnięcia wartości prądu 10 mA w obszarze anodowym. Po tym, potencjał skanowano w kierunku katodowym, tj. do pierwotnej wartości OCP. Na podstawie otrzymanej krzywej wyznaczono wartości potencjału korozji i gęstości prądu korozji. Zastosowanie cieczy jonowej jako dodatku do roztworu elektrolitu pozwala na redukcję gęstości prądu korozji z 70,7 do 40,7 nA cm^{-2} (spadek gęstości prądu korozji o ok. 42%) oraz przesunięcie potencjału korozji w kierunku wartości bardziej dodatnich ze 120 mV do 177 mV (wartość potencjału korozji względem normalnej elektrody wodorowej).

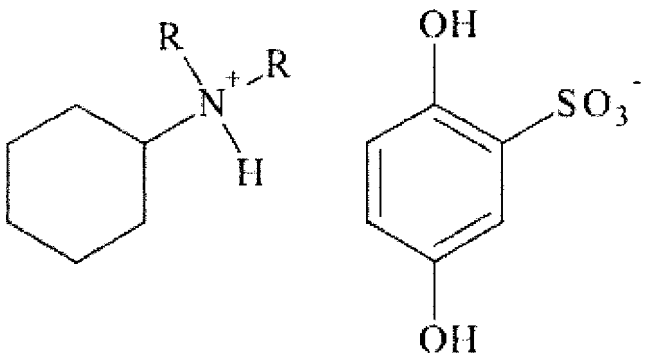
ZASTOSOWANIE 3

Przykład przedstawia korzystny wpływ dodatku 0,1% wag. 2,5-dihydroksybenzenosulfonianu dicykloheksylometyloamoniowego na proces korozji stali 316L w wodnym roztworze 1 M Na_2SO_4. Próbkę stali 316L odtłuszczono w acetonie (15 minut) oraz wytrawiono w gorącym (80°C) 10% roztworze KOH (15 minut). Po każdym z tych etapów próbki stali nierdzewnej płukano w wodzie destylowanej. Na końcu elektrody badane wysuszono w suszarce w temperaturze 80°C (30 minut), po czym kondycjonowano na powietrzu przez okres 24 h. Proces mycia próbki wodą destylowaną wspomagany był każdorazowo przez wykorzystanie myjki ultradźwiękowej. Po procesie obróbki wstępnej element ze stali 316L umieszczano w naczynku elektrochemicznym, w wodnym roztworze o składzie: 0,1% wag. 2,5-dihydroksybenzenosulfonian dicykloheksylometyloamoniowy oraz 1 M Na_2SO_4. Jako elektrodę pomocniczą wykorzystano platynę, natomiast jako elektrodę odniesienia – elektrodę siarczanowo-rtęciową. Następnie, próbkę kondycjonowano w warunkach obwodu otwartego (OCP) przez okres 4 h. W kolejnym etapie próbkę poddano badaniu techniką cyklicznej polaryzacji potencjodynamicznej (CPP) w zakresie zmian potencjału od -0,250 V vs. OCP, aż do osiągnięcia wartości prądu 10 mA w obszarze anodowym. Po tym, potencjał skanowano w kierunku katodowym, tj. do pierwotnej wartości OCP. Na podstawie otrzymanej krzywej wyznaczono wartości potencjału korozji i gęstości prądu korozji. Zastosowanie cieczy jonowej jako dodatku do roztworu elektrolitu pozwala na redukcję gęstości prądu korozji z 70,7 do 41,1 nA cm^{-2} (spadek gęstości prądu korozji o ok. 42%) oraz przesunięcie potencjału korozji w kierunku wartości bardziej dodatnich ze 120 mV do 132 mV (wartość potencjału korozji względem normalnej elektrody wodorowej).

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe ciecze jonowe zawierające anion 2,5-dihydroksybenzenosulfonowy o wzorze ogólnym 1, w którym w amoniowej części kationowej obok grupy cykloheksylowej, występują podstawniki R oznaczające atom wodoru, grupę metylową lub drugą grupę cykloheksylową.
2. Sposób otrzymywania nowych cieczy jonowych określonych w zastrz. 1 **znamienny tym**, że do kwasu 2,5-dihydroksybenzenosulfonowego rozpuszczonego w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w acetonitrylu lub w acetonie, dodaje się w stosunku równomolowym roztwór aminy cyklicznej sporządzony w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w chloroformie lub w toluenie, a po zakończonej reakcji, po odparowaniu rozpuszczalników i wysuszeniu produktu, korzystnie w temperaturze 60°C, uzyskuje się związek o budowie jak we wzorze ogólnym 1.
3. Zastosowanie nowych cieczy jonowych określonych w zastrz. 1 jako środków ochrony elementów ze stali nierdzewnej przed korozją.
4. Zastosowanie według zastrz. 3 **znamienne tym**, że ciecze jonowe są wprowadzane do środowiska korozyjnego lub bezpośrednio na element obecny w środowisku w stężeniu 0,05–1%, korzystnie 0,1%.

Rysunek



wzór 1