

УДК 620.197.3:547.14

ИНГИБИРУЮЩАЯ И БИОЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ БРОМИДОВ ИМИДАЗО[1,2-а]АЗЕПИНИЯ

© 2003 г. В. Н. Челябиева*, Н. В. Смыкун**, И. Н. Курмакова**

*Черниговский государственный технологический университет, Украина

14027, г. Чернигов, ул. Шевченко, 95

E-mail. den@inel.stu.cn.ua

**Черниговский государственный педагогический университет

им. Т.Г. Шевченко, Украина

Поступила в редакцию 17.07.2001 г

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение напряженной стали 20 в кислой (HCl, pH 0) и нейтральной (3%-ный раствор NaCl) средах, ингибированных бромидом имидазо[1,2-а]азепиния (БИА). Изучена кинетика адсорбции БИА на поверхности углеродистой стали и их биоцидное действие на ассоциации железовосстанавливающих и сульфатредуцирующих бактерий накопительных культур. Результаты интерпретированы в рамках классических представлений об адсорбции ингибиторов на поверхности металла, а биоцидов – на поверхности клеток микроорганизмов.

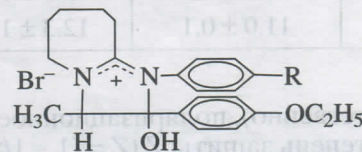
Сведения о влиянии ингибиторов на коррозионную стойкость стали при одновременном действии рабочих сред и постоянных или переменных напряжений немногочисленны [1–3]. В то же время в большинстве случаев энергетическое и химическое оборудование работает в контакте с агрессивными средами под влиянием различного рода механических напряжений. Дефицит легирующих элементов, в том числе никеля, способствует широкому применению микролегированных или углеродистых сталей вместо коррозионно-стойких сплавов.

В [4–7] показано, что вещества, содержащие имидазольное кольцо, конденсированное с гидрированным азепином, проявляют высокую защитную способность в кислых средах. Кроме того, в соответствии с развитыми в литературе представлениями [8–10], у бромидов имидазо[1,2-а]азепиния (БИА) можно ожидать наличие биоцидных свойств. Однако защитные свойства таких бициклических гетероциклов по отношению к стали, испытывающей действие растягивающих напряжений или циклической нагрузки, а также биоцидные свойства остаются не изученными.

Цель настоящей работы – исследовать влияние бромидов имидазо[1,2-а]азепиния на коррозию углеродистой стали 20 при воздействии стационарных растягивающих напряжений в кислой среде и в условиях малоциклового усталости в нейтральной коррозионной среде, а также оценить биоцидное действие БИА по отношению к ассоциациям сульфатредуцирующих и железовосстанавливающих бактерий, являющихся коррозионно-опасными микроорганизмами [11–13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бромиды имидазо[1,2-а]азепиния синтезируются по методике [14]. Состав и строение ингибиторов (Ин) общей формулы



где Ин 1: R – OCH₃; Ин 2: R – Br, доказаны спектрами ПМР и данными элементного анализа.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата П-5827М. Поляризационные кривые (20 мВ/мин) стали 20 снимали от стационарного потенциала с применением стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейки с разделенным катодным и анодным пространством. Коррозионная среда – раствор HCl (pH 0, [Cl⁻] = 1 моль/л). Рабочим электродом служил пластинчатый образец стали 20, закрепленный на текстолитовом трехопорном приспособлении, создающем в образце растягивающие стационарные напряжения ($\sigma_{изг}$) путем изгиба. Электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомогательный – Pt. Потенциал рабочего электрода пересчитывали на стандартную водородную шкалу.

По поляризационным кривым определяли ток свободной коррозии (i_c), катодного (i_k , при $\phi_k = -0.5$ В) и анодного (i_a , при $\phi_a = -0.2$ В) парциальных процессов и рассчитывали соответствующие коэффициенты торможения – γ_c , γ_k и γ_a ($\gamma = i/i'$, где i , i' – ток без ингибитора и в присутствии ингиби-

Таблица 1. Влияние механического напряжения на электрохимическую коррозию стали 20 в HCl (рН 0) с добавкой и без Ин ($C_{\text{Ин}} = 1$ ммоль/л)

$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	i_c	i_k	i_a	γ_c	γ_k	γ_a	$R_p \times 10^3$, Ом м ²	Z, %
	А/м ²							
HCl								
0	1.40	19.90	12.57	—	—	—	48.7	—
110	1.60	14.50	7.90	—	—	—	47.7	—
220	4.80	38.00	50.00	—	—	—	13.4	—
HCl с добавкой Ин 1								
0	0.54	6.92	4.26	2.59	2.88	2.95	128.9	61.4
110	0.83	7.95	3.55	1.92	1.82	2.23	90.9	47.9
220	1.45	15.80	12.57	3.43	2.41	3.98	45.2	70.8
HCl с добавкой Ин 2								
0	0.32	6.03	2.51	4.38	3.30	5.00	210.7	77.2
110	0.95	10.00	3.55	1.68	1.45	2.23	75.9	40.5
220	0.79	25.12	1.00	6.07	1.51	50.00	84.4	83.5

Таблица 2. Биоцидная активность производных БИА

Исследуемое вещество	Диаметр зоны угнетения в спиртовом растворе, мм, при концентрации ингибитора 0.1, 0.2 и 2.0%					
	железовосстанавливающие бактерии			сульфатредуцирующие бактерии		
	0.1	0.2	2.0	0.1	0.2	2.0
Ин 1	12.7 ± 1.2	13.0 ± 1.0	30.3 ± 3.0	17.0 ± 1.0	24.7 ± 2.3	28.0 ± 2.0
Ин 2	11.0 ± 0.1	12.3 ± 1.0	28.0 ± 2.0	32.0 ± 2.0	38.0 ± 2.6	39.5 ± 0.5

тора соответственно), поляризационное сопротивление R_p и степень защиты Z ($Z = (1 - i/i_0) \times 100\%$).

Кинетику адсорбции БИА изучали на потенциостатируемом торцевом электроде (сталь 45), регистрируя (при потенциале на 0.6 В отрицательнее стационарного) спад катодного тока во времени (τ) при введении ингибитора [15]. Обработку данных (корреляционный анализ) проводили в координатах $\lg i - f(\tau)$, $\Delta i - f(\lg \tau)$, $\lg \Delta i - f(\lg \tau)$, $\lg \lg i/i_\infty - f(\tau)$, $\lg \gamma - f(\lg \tau)$, $\lg \lg \gamma - f(\lg \tau)$ ($i_\infty = i$ при $\tau = \infty$ и степени заполнения поверхности ингибитором $\theta = 1$). Коэффициенты уравнения регрессии рассчитывали для зависимости $\lg \lg i/i_\infty - f(\tau)$.

Испытания на малоцикловую усталость проводили на машине ИП-2 [16] в режиме от нулевого изгиба. Коррозивная среда – водный 3%-ный раствор NaCl. Концентрация ингибиторов – 0.5–4 ммоль/л; температура измерений – 20°C; частота нагрузки – 50 цикл./мин; линейная деформация образца – 0.5%. Определяли количество циклов до разрушения образца на воздухе, в коррозивной среде без добавки и с добавкой ингибитора – N_B , N_C , N'_C соответственно. Рассчитывали K_C – степень защиты от малоциклового усталости в коррозивной

среде ($K_C = [(N'_C - N_C)/(N_B - N_C)] \times 100\%$). Разброс данных при числе измерений $n = 6$ не превышал 2%.

Биоцидное действие БИА изучали по отношению к ассоциациям железовосстанавливающих (ЖВБ) и сульфатредуцирующих (СРБ) бактерий. Антимикробные свойства ингибиторов оценивали общепринятым в микробиологии методом диффузии их в агар [17, 18]. Бумажные диски, пропитанные 0.1, 0.2 и 2%-ными спиртовыми растворами БИА, размещали на поверхности агаризованной среды, засеянной коррозионно-активными бактериями (ЖВБ на среде Калиненко, СРБ на среде Постгейта “В”). Инкубацию проводили при 30°C в течение 7 сут. Оценочный показатель – диаметр зоны подавления роста микроорганизмов вокруг дисков [18].

Статистическую обработку результатов электрохимических исследований и изучения биоцидной активности БИА проводили для уровня вероятности 0.95, число измерений $n = 3$ [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Растягивающие на-

пряжения, деформирующие сталь, в кислой среде приводят к понижению ее поляризационного сопротивления и росту скорости электрохимической коррозии. В присутствии исследуемых бромидов имидазо[1,2-а]азепина наблюдается снижение скорости как катодной, так и анодной реакции коррозии. При $\sigma_{\text{изг}} = 0$ МПа для Ин 2 коэффициенты торможения γ_c , γ_k и γ_a выше в 1.7, 1.2 и 1.8 раза соответственно, чем для Ин 1. В растворе соляной кислоты БИА протонируются, адсорбция на поверхности стали образующихся органических катионов обусловлена электростатическим взаимодействием с поверхностью металла [15].

Основными адсорбционными центрами БИА являются положительно заряженные атомы азота, что подтверждается методом MNDO – PM 3 для соединений подобной структуры [21]. Электронодонорный заместитель $-\text{OCH}_3$ (σ -константа Гаммета -0.27) в бензольном кольце несколько понижает положительный заряд атомов азота и ослабляет электростатическое взаимодействие Ин 1 с отрицательно заряженной в растворе HCl поверхностью стали [15]. Вг– в бензольном кольце Ин 2, как электрооакцепторный заместитель (σ -константа Гаммета $+0.23$), повышает положительный заряд на атомах азота, что усиливает электростатическое взаимодействие ингибитора с поверхностью стали. Спад тока в растворе HCl (pH 0) при введении Ин 2 наблюдается в течение 25–30 с, а при введении Ин 1 – 55–60 с (рис. 1а).

Малая продолжительность адсорбции Ин 1 и Ин 2 свидетельствует о ее физическом, в данном случае – электростатическом, характере [15]. Наиболее вероятным является энергетический механизм действия ингибиторов на поверхности металла [15], что подтверждается результатами корреляционного анализа. Зависимость спада катодного тока от времени (рис. 1б) линейризуется в координатах $\lg \lg i/i_\infty - f(\tau)$. Уравнения регрессии имеют вид $\lg \lg i/i_\infty = -0.4551 - 4.4 \times 10^{-3} \tau$ ($r = 0.96$) и $\lg \lg i/i_\infty = -0.6307 - 0.0032\tau$ ($r = 0.97$) для Ин 1 и Ин 2 соответственно.

Зависимость ингибирующего действия БИА от величины растягивающего напряжения неоднозначна. При $\sigma_{\text{изг}} = 110$ МПа для Ин 1 и Ин 2 коэффициенты торможения коррозии минимальны. Согласно развитым в [1, 22] представлениям, это может быть обусловлено возрастанием скорости коррозии за счет изменения потенциала стали, снижающего как ее термодинамическую стабильность, так и адсорбцию ингибиторов. Дальнейший рост напряжения при изгибе металла ($\sigma_{\text{изг}} = 220$ МПа) приводит к перетеканию электронов из сжатой области в растянутую [22]. Наблюдаемое при этом повышение противокоррозионной активности БИА (γ_c) в 1.4 раза, по сравнению с $\sigma_{\text{изг}} = 0$, и в 1.8 и 3.6 раза для Ин 1 и Ин 2 соответственно, по сравнению с $\sigma_{\text{изг}} = 110$ МПа, может

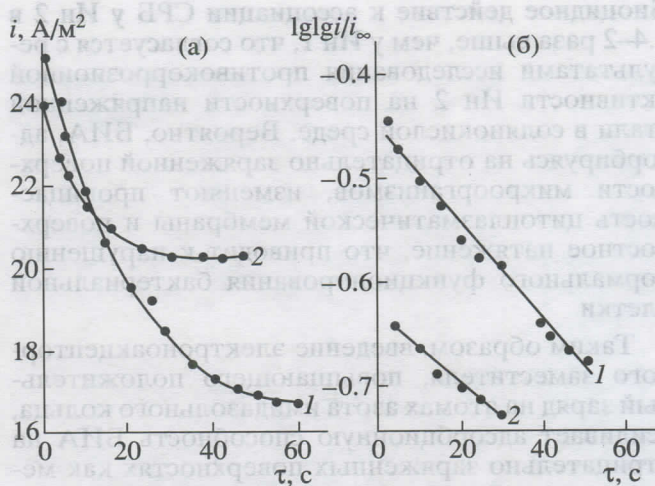


Рис. 1. Кинетика адсорбции на стали 45: 1 – Ин 1; 2 – Ин 2. а – Зависимость катодного тока от времени; б – зависимость спада катодного тока от времени в координатах $\lg \lg i/i_\infty - f(\tau)$.

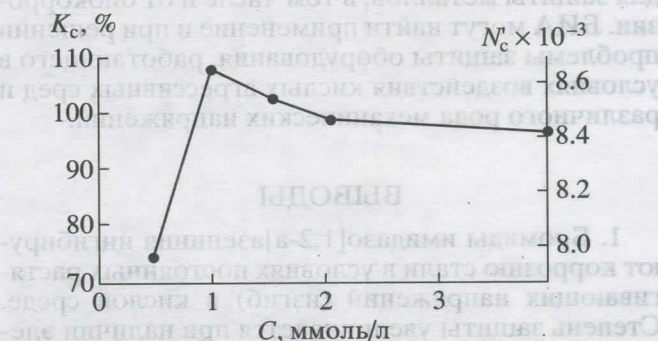


Рис. 2. Зависимость N_c и K_c от концентрации Ин 1 (сталь 20, 3%-ный NaCl; $N_B = 8495$, $N_C = 6438$).

быть обусловлено усилением адсорбции их катионов на отрицательно заряженной поверхности растянутого металла. Коэффициент торможения анодного процесса (γ_a) в присутствии Ин 2 существенно зависит от $\sigma_{\text{изг}}$. Эти результаты согласуются с [6] и данными по влиянию структуры БИА на их противокоррозионную активность.

БИА ингибируют также малоцикловую усталость стали в нейтральной коррозионной среде (рис. 2). Повышение концентрации Ин 1 с 0.5 до 1 ммоль/л увеличивает на 9% число циклов до разрушения металла. Однако дальнейшее повышение концентрации Ин 1 с 1.5 до 4 ммоль/л снижает на 3% число циклов до разрушения образца, что соответствует снижению степени защиты (K_c) со 108 до 99.5%.

Катионоактивные ингибиторы Ин 1 и Ин 2 проявляют достаточно высокую биоцидную активность по отношению к ассоциации ЖВБ (табл. 2).

Биоцидное действие к ассоциации СРБ у Ин 2 в 1.4–2 раза выше, чем у Ин 1, что согласуется с результатами исследования противокоррозионной активности Ин 2 на поверхности напряженной стали в солянокислой среде. Вероятно, БИА, адсорбируясь на отрицательно заряженной поверхности микроорганизмов, изменяют проницаемость цитоплазматической мембраны и поверхностное натяжение, что приводит к нарушению нормального функционирования бактериальной клетки.

Таким образом, введение электроноакцепторного заместителя, повышающего положительный заряд на атомах азота имидазольного кольца, усиливает адсорбционную способность БИА на отрицательно заряженных поверхностях как металла, так и бактериальных клеток и обуславливает тем самым повышение ингибирующих и биоцидных свойств.

Полученные результаты позволяют рекомендовать БИА к применению в качестве добавок к ингибирующим композициям, предназначенным для защиты металлов, в том числе и от биокоррозии. БИА могут найти применение и при решении проблемы защиты оборудования, работающего в условиях воздействия кислых агрессивных сред и различного рода механических напряжений.

ВЫВОДЫ

1. Бромиды имидазо[1,2-а]азепиния ингибируют коррозию стали в условиях постоянных растягивающих напряжений (изгиб) в кислой среде. Степень защиты увеличивается при наличии электроноакцепторных заместителей, повышающих катионную активность БИА.

2. Бромиды имидазо[1,2-а]азепиния обеспечивают удовлетворительную защиту стали 20 от малоциклового усталости в нейтральной коррозионной среде.

3. Бромиды имидазо[1,2-а]азепиния являются биоцидами по отношению к ассоциациям железовосстанавливающих и сульфатредуцирующих бактерий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Похмурський В.І., Мелехов Р.К., Куцан Г.М. та ін. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій. Київ: Наук. думка, 1995. 262 с.
2. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М.: Металлургия, 1981. 271 с.
3. Иванов Е.С., Смагин Г.П., Балезин С.А. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 1. С. 126.
4. Грузнова С.В., Курмакова И.Н., Демченко А.М. и др. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 6. С. 1020.
5. Курмакова И.Н., Грузнова С.В., Демченко А.М. и др. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 5. С. 550.
6. Старчак В.Г., Курмакова И.Н., Челябинева В.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 9. С. 1496.
7. Старчак В.Г., Курмакова И.Н., Челябинева В.Н. и др. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 4. С. 442.
8. Леонов В.В., Подцепихин А.К., Силищев Н.Н. // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. 1996. № 1. С. 4.
9. Зеленая С.А., Пономаренко Г.М., Павлов А.А. и др. // Матер. 2-й Всесоюз. конф. по биоповреждениям. Ч. 2. Горький, 1981. 276 с.
10. Агаев Н.М. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2000. Т. 2. № 1. С. 572.
11. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.Н. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
12. Бочаров Б.В. Актуальные вопросы биоповреждений. М.: Наука, 1983. 240 с.
13. Герасименко А.А. Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984. С. 25.
14. Назаренко К.Г., Ковтуненко В.А., Демченко А.М. и др. // Укр. хим. журн. 1996. Т. 62. № 7. С. 42.
15. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Ижевск: Удмуртия, 1980. 128 с.
16. Карпенко Г.В., Кацов К.Б., Колотайло И.В. и др. Малоцикловая усталость стали в рабочих средах. Киев: Наук. думка, 1977. 109 с.
17. Коптева Ж. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2000. Т. 2. № 1. С. 706.
18. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Егорова Н.С. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 215 с.
19. Gordon A., Ford R. The chemist's companion. New York, 1972. 541 p.
20. Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высш. шк., 1990. 352 с.
21. Челябинева В.М. / Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.17.14 / Київ, КПІ, 1999. 22 с.
22. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. 175 с.