

О КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ИМИДАЗОПИРИДИНИЯ

© В. Г. Старчак, Ж. В. Замай, Е. М. Новикова, Н. А. Кузина, И. Н. Курмакова, А. М. Демченко

УДК 620 197 3

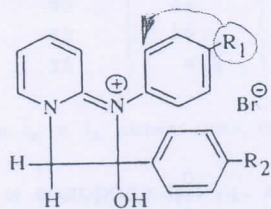
Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст 20 в кислой среде (раствор, содержащий 1 моль/л HCl), ингибированной производными четвертичных солей имидазо[1,2-а]пиридиния. Результаты обсуждены с учетом резонансного влияния полярных заместителей в бензольных кольцах на частные эффекты ингибирования

Поиск новых эффективных ингибиторов кислотного травления одна из важнейших сложных проблем противокоррозионной защиты. В этом аспекте особый интерес представляют хелатообразующие органические гетерополициклические соединения, среди которых важное место занимают практически неисследованные производные четвертичных солей имидазопиридиния [1].

В настоящей работе исследовано влияние (+R)-заместителей (OCH₃, CH₃, Br) в бензольных кольцах четвертичных солей имидазо[1,2-а]пиридиния ЧСИП (табл. 1) на реакционные центры молекул ЧСИП (атомы азота, кислорода, бензольные кольца), обуславливающих определенный вклад частных эффектов ингибирования (активационный, энергетический, блокировочный) и хелатообразующую активность ингибиторов кислотной коррозии отожженной стали Ст 20 в хлороводородной кислоте.

Таблица 1

Характеристика производных ЧСИП



№ ингибитора	R ₁	R ₂
1	H	H
2	H	Br
3	H	OCH ₃
4	CH ₃	Br
5	OCH ₃	Br
6	CH ₃	OCH ₃

Экспериментальная часть

Состав и строение веществ (табл. 1) доказаны на основе ПМР спектров, данные элементного анализа соответствовали расчетным.

Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5827М. Поляризационные кривые (20 мВ/мин) снимали от стационарного потенциала в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами на торцевом электроде, опрессованном во фторопластовый кожух. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали на стандартный водородный электрод. Вспомогательный электрод платиновый. Температура опытов 293 К. Концентрация ингибитора с 1 ммоль/л.

На всех поляризационных кривых наблюдали тафельные участки, которые использовали для расчета кинетических характеристик электродных процессов: катодных i_k и анодных i_a токов, тафельных констант a и b тока i_c и потенциала φ_c коррозии и коэффициентов торможения электрохимической γ_z , катодной γ_k и анодной γ_a коррозии, а также химической γ_x коррозии. Последний коэффициент находили по данным аналитических определений скорости растворения стали при потенциале φ_c и $\varphi_k = \varphi_c + \Delta\varphi_k$ ($\Delta\varphi_k = -0.1 \div -0.4$ В) [2]. Определяли также эффекты катодно-ингибиторной β_z и катодной защиты $\beta_{кп}$ ($\beta_z = i_c/i'_c$, $\beta_{кп} = i_c/i'$, где i_c ток без ингибитора при φ_c , i'_c и i' токи в присутствии ингибитора при φ_c и $\varphi_k = -0.7$ В соответственно).

Определяли следующие вклады частных коэффициентов ингибирования [3-7] в результирующий коэффициент $\gamma = \gamma_z \gamma_x$ кинетические (активационные) γ_1 и γ_2 соответственно из то

Handwritten notes and diagrams:
A diagram showing a benzene ring with a substituent R. Below it, there are some handwritten symbols and numbers, possibly related to the electrochemical data or the structure of the inhibitor.

Таблица 2

Приближенная оценка частных коэффициентов ингибирования

№ ингибитора	Сдвиг потенциала $-\Delta\psi_1$ (В)	Результирующий коэффициент торможения γ	Частные эффекты ингибирования			
			кинетические		блокировочный γ_3	энергетический γ_4
			γ_1 (по i_M^0)	γ_2 (по i_H^0)		
5	0 12	13100	6 2	26 3	365	0 22
1	0 12	4560	4 8	20 0	216	0 22
2	0 18	1770	3 9	18 3	248	0 10
3	0 18	1630	3 9	16 7	251	0 10
4	0 12	1910	4 4	12 7	155	0 22
6	0 18	205	2 6	8 7	91	0 10

Таблица 3

Эффективность ингибирования стали Ст 20 в растворе, содержащем 1 моль/л HCl

№ ингибитора	Коэффициенты торможения					Эффективность защиты			Поляризационное сопротивление $R_{\Pi} 10^3$ (Ом м ²)
	электрохимической коррозии γ_3	катодной реакции γ_k	анодной реакции γ_a	химической коррозии γ_x	по токам обмена		катодно-ингибиторной $\beta_3 10^8$	катодной $\beta_{кп} 10^{-8}$	
					γ_M^0	γ_H^0			
5	87	110	40	150	251	132	27	0 32	343
1	66	79	20	69	112	88	1 4	0 21	260
2	46	66	12	39	63	76	7 6	0 17	180
3	42	60	12	39	63	67	7 6	0 18	166
4	34	42	16	55	91	44	11	0 32	135
6	17	25	4 5	12	17	23	3 5	0 20	67

Примечание Значения i_k и i_a определяли при $\varphi_k = -0.48$ и $\varphi_a = -0.20$ β_3 и $\beta_{кп}$ - при $\varphi_k = -0.70$ В

ков обмена металла i_M^0 и водорода i_H^0 , γ_4 , характеризующий энергетический (двойнослойный) эффект, по величине $\Delta\psi_1$, γ_3 , связанный с блокировочным экранирующим действием, по формуле $\gamma_3 = \gamma / (\gamma_1 \gamma_2 \gamma_4)$ Поляризационное сопротивление R_{Π} определяли по формуле $R_{\Pi} = B / i_c$, где $B = b_a b_k / [2.3(b_a + b_k)]$

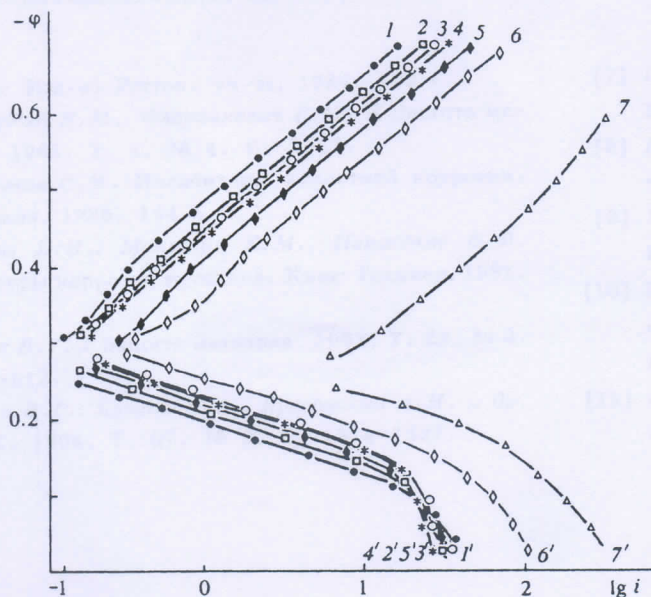
Отбрасывание маловероятных данных проводили с учетом Q-критерия Для расчета доверительного интервала использовали t-критерий Стьюдента Стандартная ошибка при 6 измерениях ($t_{0.95} = 2.57$) не превышала 5-10%

При введении ингибиторов потенциал коррозии понижается на 20-30 мВ, что указывает на преимущественное торможение катодной реакции вблизи потенциала коррозии Электрохимические параметры сопряженных электродных процессов удовлетворительно коррелируют с коэффициентами ингибирования (см рисунок,

табл 2, 3): константы a_k и a_a возрастают соответственно на 240-300 и 70-150 мВ

Наиболее эффективному ингибитору № 5 (табл 2, 3) соответствуют максимальные значения $a_k = 1.13$ и $a_a = 0.68$ В и самое высокое поляризационное сопротивление Исследуемые ЧСИП отличаются высокими катодно-ингибиторным и катодным защитным эффектами У всех ингибиторов преобладает блокировочный эффект (табл 3) С точки зрения энергетического эффекта, это стимуляторы (отрицательное значение $\Delta\psi_1$ -потенциала), из активационных коэффициентов $\gamma_2 > \gamma_1$

ЧСИП без полярных заместителей в бензольных кольцах (ингибитор № 1) проявляет наиболее низкий катодно-ингибиторный эффект, однако по всем другим коэффициентам торможения коррозии он уступает по эффективности лишь оптимальному ингибитору № 5 Вве-



Поляризационные катодные (1-7) и анодные (1'-7') кривые стали Ст 20 в растворе, содержащем 1 моль/л HCl
 φ — потенциал (В), i — плотность тока (A/m^2)
 Ингибитор: 1 1' — № 5; 2, 2' — № 1; 3, 3' — № 2; 4, 4' — № 3; 5, 5' — № 4; 6, 6' — № 6; 7 7' — без ингибитора.

дение во второе бензольное кольцо (+R)-заместителя Br — резонансного донора ($\sigma_R^+ = -0.16$) [8] приводит к понижению эффективности ингибитора № 2 по всем показателям, кроме β_3 , возрастающего более чем в 5 раз. Несколько увеличивается, хотя и незначительно (в 1.15 раза), блокировочный эффект. Замена Br сильным резонансным донором (+R)-заместителем OCH_3 ($\sigma_R^+ = -0.71$), введенным во второе бензольное кольцо ингибитора № 3, приводит к незначительному повышению блокировочного эффекта (251 против 248) и несколько снижает скорость торможения электрохимической коррозии и катодной реакции, но не изменяет коэффициентов торможения анодного растворения, химической коррозии, активационного коэффициента γ_1 . Введение в первое бензольное кольцо резонансного донора — CH_3 (ингибитор № 4) при наличии во втором Br вызывает увеличение в 1.4 раза эффективности действия по торможению химической коррозии, в 1.3 раза повышается защита анодного растворения. Однако в 1.4 раза уменьшается торможение катодной реакции выделения водорода и в целом (в 1.3 раза) — электрохимической коррозии, падает также (в 1.6 раза) блокировочный эффект по сравнению с ингибитором № 2. Введение активного резонансного донора OCH_3 в первое бензольное кольцо (вместо CH_3) резко повышает эффективность ингибитора № 5 по всем

без исключения показателям. Он проявляет максимальную защиту, превосходящую ингибитор № 4, по результирующему коэффициенту торможения в 6.9 раза, по блокировочному эффекту — более чем в 2, по торможению химической коррозии — в 2.7, по катодно-ингибиторной защите — в 2.5 раза. Это, несомненно, связано с усилением хелатирующей активности ЧСИП № 5. Образование устойчивых хелатных пленок металлополимеров на поверхности стали в этом случае наиболее интенсивно. Введение метильного радикала в первое бензольное кольцо (при наличии метоксизаместителя во втором) вызывает резкое снижение (в 2–8 раз) эффективности защиты у ингибитора № 6 практически по всем коэффициентам торможения по сравнению с ингибитором № 3, содержащим только метоксигруппу во втором бензольном кольце. Ингибитор № 6 показал самую низкую противокоррозионную активность по всем показателям, кроме β_3 и $\beta_{кл}$, что, очевидно, связано со снижением адсорбционной активности при введении в бензольное кольцо CH_3 -радикала [9]. Вместе с тем высокие значения блокировочного эффекта у всех ингибиторов ($\gamma_3 = 91–365$) и сдвиг катодного потенциала более чем на 200 мВ (240–360 мВ) убеждают в хемосорбционном взаимодействии изученных ингибиторов с образованием на поверхности металла хелатных макроциклических комплексов и металлохелатов с π -связями [10, 11].

Выводы

- 1 Производные бромидов четвертичных солей имидазо[1,2-*a*]пиридиния являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии с преобладающим блокировочным (экранирующим) действием за счет образования хелатных комплексов.
- 2 Максимуму ингибиторной защиты отвечает ингибитор № 5 с активным резонансным донором — (+R)-заместителем OCH_3 в первом бензольном кольце и Br-заместителем — во втором.
- 3 Введение CH_3 -радикала во второе бензольное кольцо ЧСИП при наличии во втором метоксигруппы приводит к резкому понижению эффективности ингибирования (ингибитор № 6).

Список литературы

- [1] Экилик В В, Григорьев В П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов-

- на-Дону: Изд-во Ростов ун-та, 1984 192 с
- [2] Колотыркин Я М Флорианович Г М // Защита металлов 1965 Т 1 № 4 С 7-12
- [3] Решетников С М Ингибиторы кислотной коррозии Л Химия, 1986 144 с
- [4] Антропов Л И., Макушин Е М Панасенко В Ф Ингибиторы коррозии металлов Киев: Техника, 1981 183 с
- [5] Старчак В Г // Защита металлов 1992 Т 28 № 3 С 509-512
- [6] Старчак В Г Кузина Н.А. Красовский А Н и др // ЖПХ 1994 Т 67 № 9 С 1524-1527
- [7] Гордон А Форд Р Спутник химика М Мир, 1976 541 с
- [8] Пальм В.А Основы количественной теории органических реакций Л : Химия, 1977 359 с
- [9] Марч Дж Органическая химия Т 1 М : Мир, 1987 381 с
- [10] Электродные процессы в растворах органических соединений / Под ред. Б Б Дамаскина М : Изд-во МГУ 1985 312 с
- [11] Помогайло А.Д Уфлянд И Е Макромолекулярные хелаты М Химия, 1991 304 с