УДК 620.197.3

И. Н. Курмакова, канд. хим. наук
Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г Шевченко, Украина

А. А. Королев, канд. техн. наук
О.И. Сизая, докт. техн. наук
Черниговский государственный технологический университет, Украина

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ БРОМИДА ИМИДАЗОАЗЕПИНИЯ ПРИ КИСЛОТНОМ ТРАВЛЕНИИ СТАЛИ

Исследованы противокоррозионные свойства бромида 1-(4-этоксифенил)-2-(1,4-бенздиоксан-6-ил)-2-гидрокси-2,3,6,7,8,9-гексагидро-5Н-имидазо[1,2-а]азепиния в хлоридной среде при pH 0-2. Установлено, что при концентрации 1,2 ммоль/л защитный эффект составляет 97,3% и увеличивается при повышении температуры (98,2% при 333К). Высокое защитное действие объяснено с привлечением результатов расчетов зарядов на адсорбционно-реакционных центрах молекулы (Chem3D, метод MOPAC, PM3) и оценки влияния ингибитора на величину краевого угла смачивания.

Постановка проблемы

Азотсодержащие гетероциклы – производные имидазола, бензимидазола, пиридина известны как высокоэффективные ингибиторы (Ин) коррозии, хорошо зарекомендовавшие себя в противокоррозионной практике [1]. В рядах четвертичных солей с конденсированным имидазоазепиниевым циклом найдены соединения, проявляющие высокий защитный эффект при ингибировании кислотной коррозии углеродистой стали [2-4]. При этом механизм ингибирующего действия указанных солей изучен недостаточно, не рассмотрено их влияние на смачивание поверхности металла агрессивной средой, поверхностное натяжение и коэффициент растекания. Исследование противокоррозионных свойств и поверхностной активности бромида 1-(4-этоксифенил)-2-(1,4-бенздиоксан-6-ил)-2-гидрокси-2,3,6,7,8,9-гексагидро-5Н-ими-дазо[1,2-а]азепиния позволит расширить арсенал ингибиторов кислотной коррозии и с привлечением полученных ранее результатов установить корреляционные зависимости, позволяющие прогнозировать ингибирующее действие производных бромида имидазоазепиния.

Анализ последних исследований и публикаций

Квантовохимические расчеты стали важной составляющей исследований, связанных с ингибированием коррозии металла [5-8]. Они позволяют не только оценить механизм адсорбции ингибиторов на поверхности металла, установить закономерности «структура – свойства», но и прогнозировать ингибирующее действие не исследованных ранее соединений.

Изыскание новых ингибиторов кислотной коррозии особенно перспективно в рядах азотсодержащих гетероциклических соединений с разными, в том числе ароматическими, заместителями, что способствует проявлению эффекта внутримолекулярного синергизма.

В представленной работе исследовалось производное ряда бромида имидазоазепиния (БИА) с заместителем, представляющим собой конденсированную систему бензольного и диоксанового циклов, что обеспечивает большее экранирование поверхности молекулой ингибитора и соответственно большие защитные свойства.

Формулирование целей статьи

Цель работы – исследование ингибирующего действия четвертичной соли имидазоазепиния при кислотном травлении углеродистой стали в кислых хлоридных растворах и выявление корреляционной зависимости коэффициента ингибирования от заряда на

адсорбционных центрах молекулы в ряду реакционной серии бромидов 1-(4-этоксифенил)-2-гидрокси-2,3,6,7,8,9-гексагидро-5Н-имидазо[1,2-а] азепиния.

Изложение основного материала исследований

Структурная формула соединения, исследованного в работе (любезно предоставлено проф. А.М.Демченко), с указанием величины зарядов на основных адсорбционно-реакционных центрах (Chem3D, метод MOPAC, PM3) приведена на рис. 1.

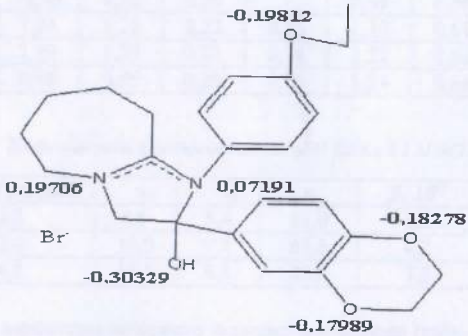


Рис. 1. Заряды на реакционно-адсорбционных центрах БИА

Выбранная четвертичная соль является представителем серии веществ, исследованных в [3]. Наличие в структуре соединений этой реакционной серии гетероатомов, в том числе азота и кислорода, бензольных колец, гидроксильной группы, делает их перспективными ингибиторами с высокой противокоррозионной активностью.

Ингибирующее действие БИА на коррозию стали 45 оценивали гравиметрическим ($C_{ин}$= 0,5 г/л) и электрохимическим ($C_{ин}$= 1,2-4,8 ммоль/л) методами [9]. Коррозионная среда – растворы *HCl* (10%-ный и с pH 0-2). Температура – 293; 313 и 333 К. Защитный эффект рассчитывали по формуле $Z_m = (1 \quad 1/\gamma_m) \times 100\%$), где γ_m – коэффициент торможения коррозии. Поляризационные кривые (потенциостат П-5848) снимали от стационарного потенциала (80 мВ/мин) с применением стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейки с разделенными катодным и анодным пространствами на торцевом электроде из стали 45, впрессованном во фторопластовый кожух. Электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомогательный – платиновый. Потенциал рабочего электрода пересчитывали на стандартную водородную шкалу. По поляризационным кривым определяли потенциал (φ_c) и ток (I_c) электрохимической коррозии, катодного ($I_к$ при $\varphi_к$ = -0,5 В) и анодного ($I_а$ при $\varphi_а$ = -0,14 В) парциальных процессов, коэффициенты торможения γ_c, $\gamma_к$, $\gamma_а$ ($\gamma = I / I'$, где I, I' – ток коррозии без ингибитора и в присутствии ингибитора соответственно), величину смещения адсорбционного потенциала ($\Delta\Psi'$). Константы уравнения Тафеля ($a_к$, $a_а$, $b_к$, $b_а$) определяли при математической обработке (Microsoft Excel) экспериментальных значений тока и потенциала (5-7 точек), соответствующих начальным прямолинейным участкам катодной и анодной поляризационных кривых. Рассчитывали также коэффициенты катодно-ингибиторной ($\beta_э = I_c/I'$) и катодной ($\beta_{кп} = I_c/I'$) защиты, где I' – скорость растворения стали при $\varphi_к$ = -0,5 В в ингибированной среде.

Механизм ингибирования устанавливали по характеру спада катодного тока (на 0,6 В отрицательнее стационарного) при введении ингибитора в перемешиваемый раствор фона [1]. Коэффициент апроксимации (R^2) рассчитывали для зависимостей: $lnI \quad f(\tau)$, ΔI

f(lnτ), lnΔI f(lnτ), lnlnI/I∞ -f(τ), lnγ f(lnτ), lnlnγ f(lnτ) с использованием программы Microsoft Excel.

Адсорбцию БИА на стали оценивали по величине краевого угла смачивания (θ) с учетом угла натекания и оттекания и величине поверхностного натяжения (σ), которое определяли сталагмометрическим методом. Работу адгезии ($W_a=\sigma+\cos\theta$), когезии ($W_к=2\sigma$) и коэффициент растекания по Гаркинсу ($f= W_a \quad W_к$) рассчитывали согласно [10].

Исследование БИА показало высокую противокоррозионную эффективность, что превосходит изученные ранее бромиды имидазо[1,2-а]азепиния [3]. Так, при концентрации 1,2 ммоль/л в 10% *HCl* защитное действие на стали 45 по результатам гравиметрии – 97,3%; 97,4% и 98,2% при 293 К; 313 К и 333 К соответственно. Рассчитанная энергия активации коррозионного процесса в присутствии БИА на 3 кДж/моль меньше, чем в неингибированном растворе *HCl*, что можно объяснить значительным тепловым эффектом при хемосорбции молекулы на поверхности стали.

Результаты электрохимических исследований процесса коррозии стали в присутствии БИА представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1 3.

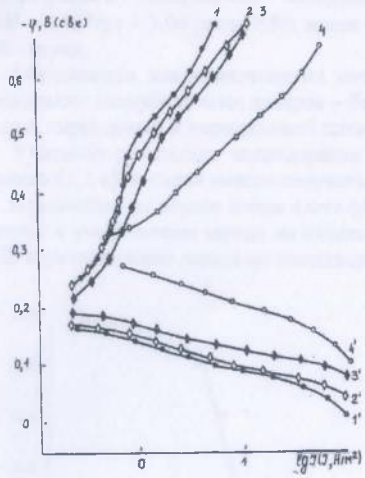


Рис. 1. Поляризационные катодные (1-4) и анодные (1'-4') кривые стали 45 в 0,1М HCl при изменении концентрации БИА: 1,1'– 1,2 ммоль/л; 2,2' – 2,4 ммоль/л; 3,3'– 4,8 ммоль/л; 4,4'– без БИА.

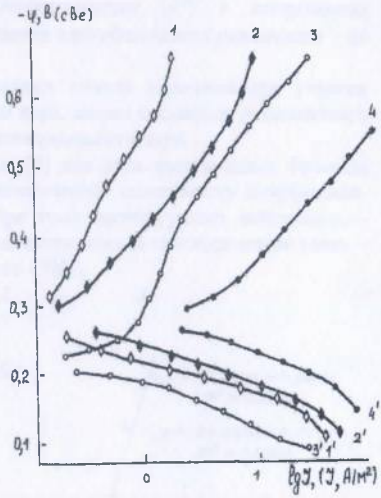


Рис. 2. Поляризационные катодные (1-4) и анодные (1 4') кривые стали 45 в растворах HC1:
1,1'; 2,2' – pH=2; 3,3'; 4,4' – pH =0;
1,1';3,3' – с добавкой 1,2 ммоль/л БИА; 2,2'; 4,4' – без БИА

В ингибированном растворе потенциал электрохимической коррозии в зависимости от концентрации БИА выше на 70-90 мВ, что указывает на преимущественное торможение процесса окисления металла возле φ_c. Константы уравнения Тафеля $a_к$ и a_a увеличиваются в ингибированном растворе на 110-320 мВ. Исследованная соль является ингибитором смешанного типа с преимущественным торможением анодного процесса.

При этом коэффициент катодно-ингибиторной защиты на порядок больше, чем катодной (табл. 2).

Таблица 1

Кинетические параметры сопряженных электродных процессов стали 45 в 0,1 М HCl

$C \cdot 10^3$ моль/л	Плотность тока, А/м^2			$-\varphi_c$, В	$\Delta\Psi'$, В	Константы уравнения Тафеля			
	I_c	I_a	$I_к$			$a_к$	a_a	$в_к$	$в_a$
	0,48	79,43	9,12	0,29		0,92	0,56	0,16	0,06
1,2	0,07	7,24	1,70	0,22	0,16	1,19	0,61	0,20	0,04
2,4	0,04	1,29	1,29	0,21	0,18	1,22	0,65	0,20	0,04
4,8	0,03	0,95	0,95	0,20	0,25	1,24	0,66	0,20	0,04

Таблица 2

Коэффициенты ингибирования стали 45 БИА в 0,1 М HCl (293К)

$C_{ИН} \cdot 10^3$, моль/л	γ_c	$\gamma_к$	γ_a	$\beta_э \cdot 10^{-8}$	$\beta_{кп} \cdot 10^{-9}$
1,2	6,9	5,4	11,0	1,2	1,7
2,4	12,0	7,1	61,6	4,2	3,9
4,8	16,0	9,6	83,6	7,5	5,0

Кинетические параметры катодного выделения водорода (табл. 3) указывают на изменение механизма катодного процесса, который при действии БИА реализуется как смешанный – «замедленный разряд рекомбинация».

Таблица 3

Кинетические параметры катодного выделения водорода

Характеристика	Фон	БИА	Теория	
			замедленный разряд	замедленная рекомбинация
$d\varphi_к/dpH$	0,13	0,10	0,12	0,06
$dlgI_к/dpH$	0,87	0,55	1,00	0,50
$d\varphi_к/dlgI_к$	0,16	0,20	0,12	0,06

С увеличением pH кислоты ингибирующее действие БИА уменьшается (рис. 2, 3), что указывает на адсорбцию молекул БИА на поверхности стали в виде катиона и согласуется с положительными значениями $\Delta\Psi'$ (табл. 1).

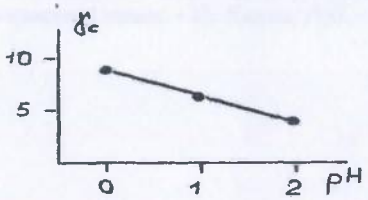
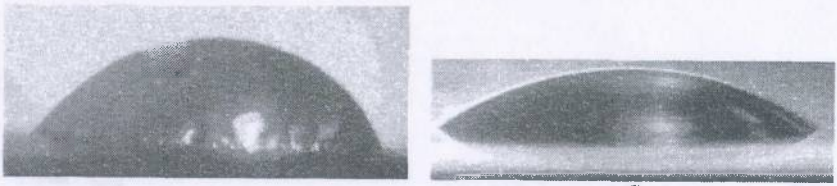


Рис. 3. Зависимость коэффициента торможения электрохимической коррозии от pH раствора HCl

Адсорбции ингибитора способствует его поверхностная активность. Введение БИА в раствор *HCl* снижает поверхностное натяжение на 8,7%, увеличивает работу адгезии W_a на 2,6%, снижает работу когезии $W_к$ на 8,6%. В результате коэффициент растекания по Гаркинсу увеличивается с -24,8 до -9,2, т.е. на 62,9% (рис. 4).



а) *б)*

Рис. 4. Капля 0,1М HCl на поверхности стали: а) без ингибитора; б) с 0,5 г/л БИА.

Исследование кинетики спада тока при катодной поляризации электрода позволило установить блокировочное действие при хемосорбции БИА на экспоненциально-неоднородной поверхности. Коэффициент аппроксимации (R^2) в координатах $lg\Delta I = 0{,}055 lg\tau + 3{,}06$ равен 0,98; время установления адсорбционного равновесия – до 200 секунд.

Образование макроциклических металлохелатных пленок возможно при участии нескольких адсорбционных центров – бензольные ядра, атомы кислорода диоксанового цикла, пиррольный и пиридиновый атомы азота имидазольного ядра.

Учитывая результаты исследования и данные [3] для ряда производных бромида имидазо[1,2-а]азепиния можно получить корреляционные зависимости коэффициента торможения от заряда атома азота (рис. 5). При этом ингибирующее действие возрастает с увеличением заряда на общем для конденсированной системы атоме азота – N(2) и уменьшением заряда на имидазольном азоте – N(1).

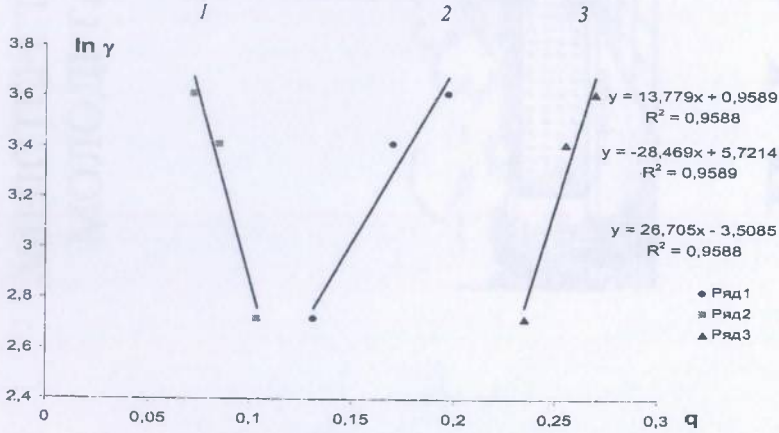


Рис. 5. Зависимость коэффициента торможения коррозии от заряда:

1 – $ln\gamma_m$ q N(1); 2 – $ln\gamma_m$ - q N(2); 3 – $ln\gamma_m$ (q N(1) + q N(2)).

Установленная корреляция позволяет сделать вывод, что образование адсорбционных соединений металл-БИА происходит с участием азота имидазольного цикла N(1) по донорно-акцепторному механизму с передачей электронов на свободные орбитали железа. Общий для гетерогенной системы атом азота N(2), имеющий больший положительный заряд, отвечает за электростатическое взаимодействие молекулы с отрицательно заряженной в соляной кислоте поверхностью металла.

Выводы

Исследования показали, что бромид 1-(4-этоксифенил)-2-(1,4-бенздиоксан-6-ил)-2-гидрокси-2,3,6,7,8,9-гексагидро-5Н-имидазо[1,2-а]азепиния является эффективным ингибитором коррозии малоуглеродистых сталей как при комнатной, так и повышенных температурах (Z_m = 97,3%; 97,4% и 98,2% при 293; 313 и 333К соответственно).

Введение данного ингибитора в раствор *HCl* снижает поверхностное натяжение на 8,7%. В результате коэффициент растекания по Гаркинсу увеличивается на 62,9%.

Предложенный ингибитор может быть рекомендован для обработки технологических сред с целью обеспечения качества процессов и защиты оборудования.

Список литературных источников

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. –Л.. Химия, 1986. – 144с.
2. Грузнова С.В., Курмакова И.Н., Демченко А.М. и др. //Защита металлов. –1992 – Т.28. № 6. –С.1020 – 1023.
3. Курмакова И.Н., Грузнова С.В., Демченко А.М. и др. //Защита металлов. –1994. – Т.30, № 5. –С.550 – 551.
4. Старчак В.Г., Курмакова И.Н., Челябиева В.Н. и др. //ЖПХ. –1996. –Т.69 № 9. – С.1496 – 1500.
5. Колотыркин Я.М. Успехи и задачи развития теории коррозии //Защита металлов. – 1980. –Т.16, № 6. –С.660 – 668.
6. Авад Г.Х., Асад А.Н., Абдель А.М., Масуд С.С. //Защита металлов – 1997. – Т.33. №6. – С.565-572.
7 Бугай Д.Е., Габитов Л.И., Бреслер И.Г и др. //ДАН СССР – 1990. – Т.314. №2. – С.384-386.
8. Дорошенко Т.Ф., Скрышник Ю.Г., Лящук С.Н. // Защита металлов. – 1995. – Т.31. №4. – С.360-364.
9. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях в электрохимической защите. – Л.. Химия, 1972. – 240с.
10. Фролов Ю.Г Курс коллоидной химии. – М.. Химия, 1982. – 400с.