

Ковалюк Елена Николаевна,
к.х.н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: ken.agta@mail.ru

**ИНГИБИТОРНЫЙ ЭФФЕКТ И ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АМИНОСПИРТОВ**

Kovalyuk E.N.

**INHIBITORY EFFECT AND FACTORS OF CHEMICAL STRUCTURE OF
VINYL ETHERS OF AMINO ALCOHOLS**

Аннотация. В статье представлены результаты исследования взаимосвязи между ингибирующими свойствами и факторами химического строения (электронной плотностью на атоме азота, потенциалом ионизации, молекулярной массой, общей энергией) виниловых эфиров аминспиртов. Установлена корреляция между коэффициентом торможения и электронной плотностью на атоме азота виниловых эфиров аминспиртов.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, виниловые эфиры аминспиртов, электронная плотность, потенциал ионизации, электрохимический метод.

Abstract. The article presents the results of a study of the relationship between the inhibitory properties and factors of the chemical structure (electron density on the nitrogen atom, ionization potential, molecular weight, total energy) of vinyl ethers of amino alcohols.

Keywords: corrosion inhibitor, vinyl ethers of amino alcohols, electron density, ionization potential, electrochemical method.

Коррозия – самопроизвольное разрушение металлов и сплавов при взаимодействии с окружающей средой. В результате коррозии изменяются свойства металла, происходит ухудшение его механических характеристик (прочности, твёрдости, пластичности и др.). Изучение причин коррозии, разработка эффективных способов антикоррозионной защиты является серьезной научно-технической проблемой, важной для повышения экономической эффективности, экологической безопасности и надежности различных отраслей промышленности.

Введение в раствор ингибиторов коррозии, способных к адсорбции на металле, изменяет свойства металлической поверхности, уменьшает скорость коррозионного разрушения металла. Под влиянием ингибиторов происходит изменение строения двойного электрического слоя, повышение перенапряжения электродных реакций, образование на металле тонких защитных пленок. Ингибиторную защиту применяют в системах с постоянным или мало обновляемым объемом коррозионной среды, например, в резервуарах, цистернах, паровых котлах, системах охлаждения, некоторых химических аппаратах, травильных ваннах при снятии окалина, а также при транспортировке и хранении металлических изделий.

Значительная часть промышленных ингибиторов кислотной коррозии – органические азотсодержащие ПАВ. Эффективность этих соединений связы-

вают с их адсорбцией за счет неподелённой электронной пары у атома азота. При адсорбции на железе и других переходных металлах органические ингибиторы выступают обычно в качестве доноров, а атомы металла – акцепторы электронов.

Согласно представлениям, развиваемым в монографии [1] и более поздних работах В.П. Григорьева [2-4], электронная плотность на реакционном центре является одним из факторов, определяющих донорную функцию молекулы органического соединения, а также ее поверхностную активность. Кроме того, в качестве влияющих на эффективность ингибиторов факторов, можно отметить особенности геометрического строения (длины связей, углы между атомами), потенциал ионизации.

Адсорбционная связь «металл-ингибитор» будет тем прочнее, чем выше электронная плотность на адсорбционно-активном участке молекулы ингибитора. Наличие нескольких эффективных центров адсорбции может привести к образованию поверхностных хелатных комплексов, что обеспечит высокий защитный эффект ингибитора.

Связь строения молекул с их ингибирующим действием менее четко выражена для сложных соединений с большой молекулярной массой. В этом случае защитное действие определяется в основном блокировкой и гидрофобизацией поверхности [5].

Нами изучены в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали виниловые эфиры аминоспиртов, полученные в Иркутском институте химии имени А. Е. Фаворского СО РАН.

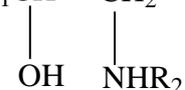
Виниловые эфиры аминоспиртов являются перспективными азотсодержащими мономерами, малотоксичны в отличие от многих известных ингибиторов. Одним из методов синтеза виниловых эфиров аминоспиртов является взаимодействие виниловых эфиров, содержащих эпоксидную группу, в частности, винилоксиалкиловых эфиров глицидола с аминами. Исследованные в нашей работе виниловые эфиры аминоспиртов, получали взаимодействием первичных аминов с винилглицидиловым эфиром этиленгликоля [6].

С помощью программы МОРАС методом MNDO для отдельных представителей виниловых эфиров аминоспиртов и оксазолидинов рассчитаны значения потенциалов ионизации, электронная плотность на атоме N, теплота образования и общая энергия молекулы. Программа МОРАС предназначена для проведения расчетов по методам MINDO/3 и MNDO, она содержит параметры MNDO для следующих элементов: H, Be, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, I. Метод MNDO имеет преимущества перед MINDO/3 в расчетах неподелённых электронных пар на соседних атомах. Основные преимущества метода MNDO проявляются при расчетах полярных молекул [7].

Рассчитанные физико-химические параметры сопоставляли с коэффициентом торможения, характеризующим эффективность ингибиторов.

Электрохимические испытания проводили с помощью потенциостата IPC-Pro, использована трехэлектродная ячейка с разделением электродных пространств. В качестве рабочего и вспомогательного электродов применяли пластины из стали Ст.20, электрод сравнения – хлоридсеребряный. Для получения зависимости тока от потенциала задавалась программа последовательной поляризации на 300 мВ в катодную сторону от стационарного потенциала, а на следующем шаге программы на 300 мВ в анодную сторону. Скорость развертки 10 мВ/с. Результаты поляризационных измерений обрабатывали в координатах «Поляризация – логарифм плотности тока», проводили математическую обработку полученных результатов. Коэффициент торможения рассчитан как отношение плотности тока коррозии (i_k) в неингибированном растворе к плотности тока коррозии в ингибированном растворе (i'_k). Значения плотностей тока получены по тафельским участкам поляризационных кривых стальных образцов в растворе 20%-ой соляной кислоты при температуре 25⁰С.

Установлено, что виниловые эфиры аминоспиртов ингибируют коррозию стали в соляной кислоте. Результаты экспериментов и расчетов в программе МОРАС приведены в таблице 1 для общей формулы



где $R_1=CH_2O(CH_2)_2OCH=CH_2$

Таблица 1
Физико-химические характеристики и коэффициенты торможения коррозии для виниловых эфиров аминоспиртов

Шифр соединения	Строение заместителя R_2	Коэффициент торможения	Потенциал ионизации, эВ	Электр. плотность на атоме N	Общая энергия, эВ	Молекулярная масса соединения, г/моль
0	-H	1,20	9,360	5,275	-2281,52	161
1	-CH ₃	13,51	9,162	5,352	-2437,73	175
2	-(CH ₂) ₃ CH ₃	5,25	9,246	5,344	-2907,16	217
3	-(CH ₂) ₃ OCH=CH ₂	5,76	9,214	5,339	-3355,88	245
4	-(CH ₂) ₂ OCH=CH ₂	3,98	9,166	5,336	-3199,43	231
5	-(CH ₂) ₂ OH	3,31	9,259	5,345	-2916,56	205
6	-C(CH ₂) ₃	1,91	9,401	5,326	-2905,55	214
7	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	13,80	9,316	5,351	-3228,99	233

Коэффициент торможения виниловых эфиров аминоспиртов возрастает при увеличении электронной плотности на атоме азота (рисунок 1). Чем выше

электронная плотность на атоме азота, тем больше его способность быть донором электронов, выше основность.

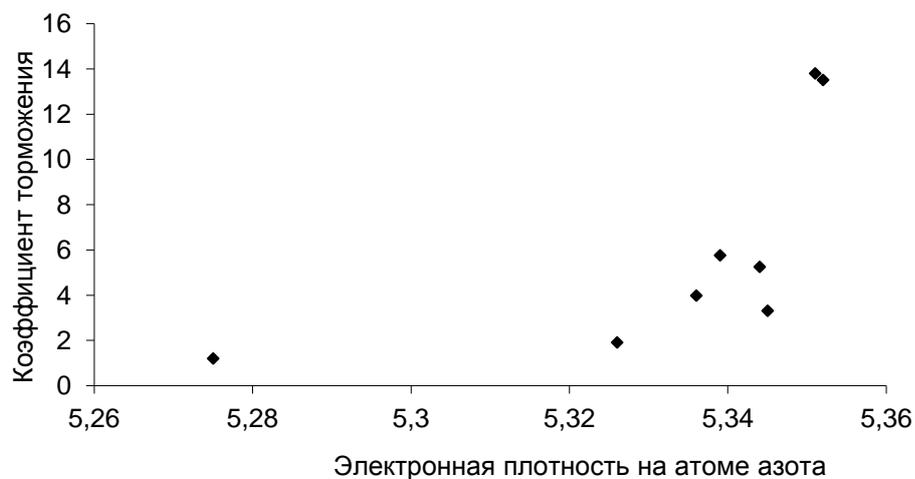


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента торможения от электронной плотности на атоме азота для виниловых эфиров аминокспиртов

Увеличение молекулярной массы виниловых эфиров аминокспиртов нельзя однозначно связать с коэффициентом торможения (рис. 2). Прямая зависимость между этими характеристиками наблюдается у ингибиторов, проявляющих эффект блокировки поверхности, поэтому наиболее вероятно действие виниловых эфиров аминокспиртов по энергетическому механизму.

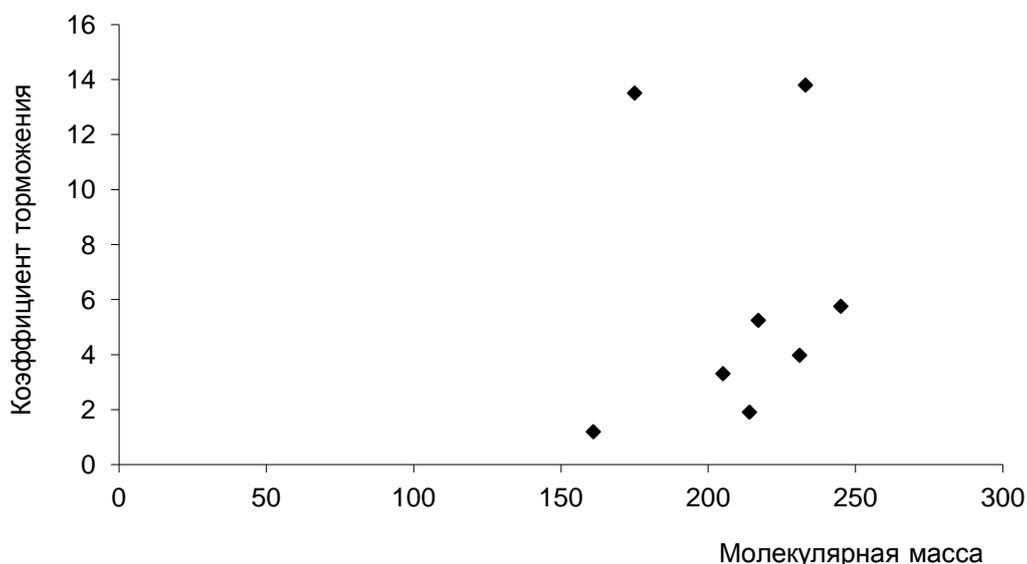


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента торможения от молекулярной массы виниловых эфиров аминокспиртов

В соответствии с теорией Нечаева, наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются органические соединения, имеющие потенциал ионизации, близкий к резонансному потенциалу металла. При этих условиях достигается максимум адсорбционной активности органического соединения.

По данным автора, на стали 08кп наблюдаются три максимума адсорбции при потенциалах ионизации 7,3; 7,9; 9,4 эВ. Поскольку резонансный потенциал зависит от электродного потенциала, а в растворах кислот потенциал стали смещен в положительную сторону примерно на 0,1 В, резонансный потенциал стали 08кп возрастает до 7,4; 8,0; 9,5 эВ.

Известные ингибиторы коррозии стали уротропин и циклогексиламин имеют потенциалы ионизации соответственно 9,55 и 8,07 эВ. Поэтому целесообразно вести поиск эффективных ингибиторов коррозии среди органических соединений, потенциалы ионизации которых близки к значениям 7,4; 8,0; 9,5 эВ [8].

Рассчитанные значения потенциалов ионизации виниловых эфиров аминспиртов близки к значению 9,5 эВ (рисунок 3) и, в то же время, корреляция между коэффициентом торможения виниловых эфиров аминспиртов и потенциалом ионизации отсутствует. Это свидетельствует о том, что данная группа соединений в условиях коррозии подвергается химическим превращениям.

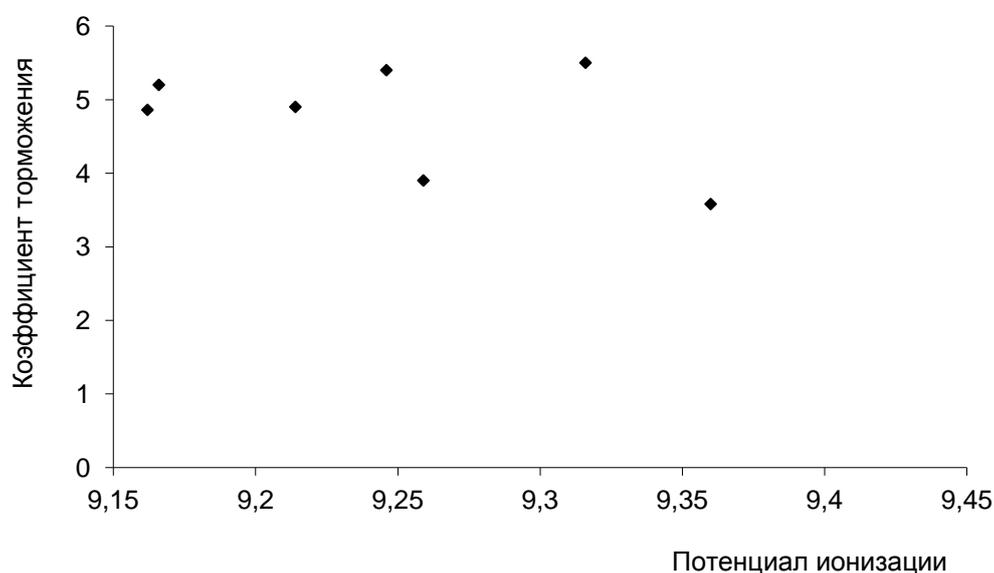


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента торможения от потенциала ионизации виниловых эфиров аминспиртов

При сопоставлении коэффициентов торможения с теплотой образования молекул ингибитора и общей энергией молекулвиниловых эфиров аминспиртов, установлено отсутствие симбатной зависимости между этими параметрами.

Таким образом, для поиска корреляции с коэффициентом торможения (эффективностью) ингибиторов, целесообразно использовать электронную плотность на атомах функциональных групп, являющихся реакционными центрами (этот показатель влияет на прочность адсорбционной связи металл – ингибитор).

Научно обоснованный подход к выбору потенциально перспективных соединений в качестве ингибиторов коррозии позволит сократить затраты на синтез и проведение исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.П. Григорьев В.В. Экилик. – Ростов: Издательство Ростовского университета, 1978. – 183 с.

2. Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нарежная Е.В. Защитные концентрации ингибиторов одной реакционной серии как функция полярности заместителей и температуры среды // Защита металлов. – 1994. – Т.30. – № 3. – С. 260-263.

3. Экилик В.В. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии В.В. Экилик, В.П. Григорьев – Ростов: Издательство Ростовского университета, 1984. – 192 с.

4. Григорьев В.П., Кравченко В.М., Богинская В.В. Связь механизма торможения кислотной коррозии железа с полярными свойствами заместителей в смеси соединений реакционного ряда // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 4. – С. 383-387.

5. Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нассар А.Ф., Богинская В.В., Бурлов А.С. Влияние температуры и кислотности растворов на чувствительность защитного действия смесей ингибиторов двух реакционных серий к изменению полярности заместителей в их молекулах // Коррозия: материалы, защита – 2009. – №3. – С. 10-13.

6. Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р. Виниловые эфиры аминоспиртов и их производные // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 6. – С. 562-579.

7. Кларк Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. М.: Мир, 1990. – 383 с.

8. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. – Х.: Высшая школа. Издательство при Харьковском ун-те, 978. – 144 с.