

УДК 620.197.3:547.333.4

MODELING A MECHANISM FOR INHIBITING ACID CORROSION OF STEEL BY MULTIFUNCTIONAL PYRIDINE SALTS WITH CARBONYL GROUPS

POGREBOVA I.S., PILIPENKO T.N., KOTSIUBA E.S.

National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute"
fakel2303@mail.ru

The interrelation between the inhibitory action of multifunctional quaternary pyridine salts containing carbonyl groups in acid corrosion of steel and the characteristic constants of their substitutes has been investigated. A model has been proposed for the mechanism of action of the compounds studied on the metal, and the role of various constants of the functional groups during acid corrosion inhibition of steel has been revealed.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПИРИДИНОВЫМИ СОЛЯМИ С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППИРОВКАМИ

ПОГРЕБОВА И.С., ПИЛИПЕНКО Т.Н., КОЦЮБА Е.С.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»; fakel2303@mail.ru

Исследовалась взаимосвязь между ингибирующим действием при кислотной коррозии сталей полифункциональных четвертичных пиридиновых солей, содержащих карбонильные группировки, и характеристическими константами их заместителей. Предложена модель механизма действия исследованных соединений на металле и выявлена роль различных констант заместителей функциональных группировок в процессе ингибирования кислотной коррозии стали.

Полифункциональные четвертичные пиридиновые соли проявляют высокую эффективность при кислотной коррозии металлов и благодаря наличию дешевого сырья для их производства являются основой многих промышленных ингибиторов коррозии. Ингибирующее действие таких соединений связано с их адсорбцией на поверхности корродирующего металла

и влиянием адсорбированных частиц на кинетику парциальных реакций коррозионного процесса. Вклад в результативное действие полифункциональных ингибиторов тех или иных функциональных групп часто оказывается различным и зависит как от их адсорбционных свойств, так и от параметров протекания коррозионного процесса. Моделирование процессов адсорбции и механизма ингибирования коррозии может поэтому стать основой создания новых высокоэффективных ингибиторов различного назначения и выявления причин эффектов синергизма, наблюдаемых при их использовании.

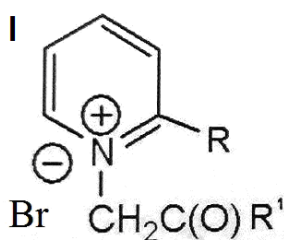
В настоящей работе исследовалась взаимосвязь между ингибирующим действием при кислотной коррозии сталей полифункциональных четвертичных пиридиновых солей, содержащих карбонильные группировки, и характеристическими константами их заместителей.

В качестве объектов исследований были выбраны N-фенацилметилпиридиновые соли, которые проявляют высокое защитное действие при кислотной коррозии железа и углеродистых сталей [1,2]. Такие ингибиторы одновременно являются как четвертичными пиридиновыми солями, так и органическими соединениями с карбонильными группировками. Наличие в них метиленового мостика, разделяющего пиридиновый и карбонильный фрагменты, позволяет, вводя в их состав те или иные заместители, выявлять роль каждого из них в ингибировании кислотной коррозии стали.

Методология исследований

Моделирование механизма ингибирования коррозии исследованными соединениями проводили на основе данных гравиметрических исследований и измерений поляризационного сопротивления процесса коррозии автоматизированным индикатором Р 5126, разработанным на кафедре ТЭХП НТУУ «КПИ» под руководством д.т.н. Герасименко Ю.С.. Исследования проводили со стальными образцами марки 08КП, 20 в 3 М растворе H_2SO_4 и в тех же растворах, содержащих ингибиторы, при 20-80°C. Синтез, разработка исследованных ингибиторов и обсуждение роли структурного фактора в механизме их защитного действия проводились совместно с в.н.с кафедры ОХ и ТОВ НТУУ «КПИ», д.х.н. Юрченко Р.И.

Результаты и их обсуждение



Исследованные N-фенацилметил-пиридиный бромиды (I), благодаря наличию в них пиридинового фрагмента, также как и другие четвертичные пиридиновые соли, являются поверхностно-активными веществами катионного типа, подавляющими кислотную

коррозию железа при комнатной температуре по энергетическому механизму за счет возникновения положительного адсорбционного скачка потенциала. Наряду с этим они обеспечивают высокую эффективность при повышенных температурах раствора, что обусловлено способностью кислорода карбонильной группировки насыщать незаполненные d-орбитали атомов железа [3]. Эффективность защитного действия этих соединений зависит от характеристических констант, входящих в их состав заместителей. Так, при введении в пиридиновое ядро электронодонорных (-CH₃, -NH₂) заместителей, а также COCH₃-группы наблюдается изменение защитного действия ингибиторов, и связь между величинами lgγ (где γ-коэффициент торможения коррозии) и их σ- и E_s-константами, характеризующими, соответственно, влияние электронного и стерического эффектов, могут быть представлены корреляционными зависимостями:

$$20^{\circ}\text{C} \lg \gamma = 1,045 - 0,729\sigma^{\circ}, r = 0,974$$

$$40^{\circ}\text{C} \lg \gamma = 1,128 - 0,690\sigma^{\circ}, r = 0,993$$

$$60^{\circ}\text{C} \lg \gamma = 2,364 + 0,146\sigma^{\circ}, r = 0,903$$

$$80^{\circ}\text{C} \lg \gamma = 2,225 + 0,214\sigma^{\circ}, r = 0,888$$

$$20^{\circ}\text{C} \lg \gamma = 1,163 - 0,346E_s, r = 0,999$$

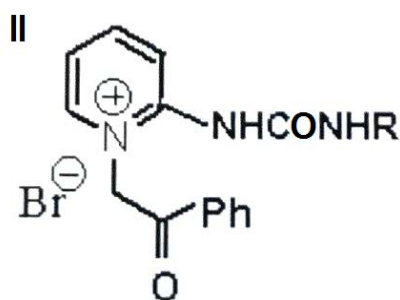
$$40^{\circ}\text{C} \lg \gamma = 1,219 - 0,399E_s, r = 0,995$$

$$60^{\circ}\text{C} \lg \gamma = 2,336 + 0,055E_s, r = 0,993$$

$$80^{\circ}\text{C} \lg \gamma = 2,224 + 0,116E_s, r = 0,905$$

В меньшей степени на защитное действие этой группы соединений влияет изменение констант заместителей (E_s). Эти выводы находятся в соответствии с результатами исследований, приведенных в работе [1], согласно которой ингибирующее действие N-фенацилметилпиридиный бромидов увеличивается при усилении π-электронного взаимодействия с поверхностью металла и введением в пиридиновое кольцо электронодонорных заместителей. Обращение приведенных зависимостей при повышении температуры может быть обусловлено переориентацией молекул ингибитора и их адсорбцией по фенацильному фрагменту, а также некоторым разложением исследованных соединений.

Для N-фенацилметил-пиридиный бромидов общей формулы (II), [2] также проявляются корреляционные зависимости между величинами lgγ и ароматическими индукционными σ_i-константами Тафта их заместителей R=C₆H₅, -C₆H₄CH₃-4, -C₆H₄Cl-4 :



$$20^{\circ}\text{C } I\gamma = 1,445 - 0,704\sigma_1, r = 0,999$$

$$40^{\circ}\text{C } I\gamma = 1,820 - 1,013\sigma_1, r = 0,991$$

$$60^{\circ}\text{C } I\gamma = 2,695 - 0,753\sigma_1, r = 0,993$$

что свидетельствует об участии в процессе адсорбции и ингибирования коррозии пиридинового кольца N-фенацилметил-пиридиний бромидов.

Наряду с пиридиновым фрагментом при адсорбции на поверхности стали исследованных соединений также принимает участие и фенацильный фрагмент ингибиторов, о чем свидетельствует изменение их защитного действия при введении заместителей в фенацильные группировки.

Так, при введении в соединение (I), содержащее в пиридиновом цикле NH_2 -группу заместителей $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -4, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -4 имеющих электронодонорные свойства (CH_3 -группа), наблюдается повышение защитного действия ингибиторов. При наличии в молекуле электроноакцепторных заместителей - атомов брома и хлора - происходит резкое уменьшение их эффективности. Для этой группы соединений наблюдаются корреляционные зависимости между величинами $I\gamma$ и σ_1 -константами Тафта и стерическими E_s -константами их заместителей:

$$20^{\circ}\text{C } I\gamma = 1,348 - 2,075\sigma_1, r = 0,972$$

$$40^{\circ}\text{C } I\gamma = 1,444 - 2,156\sigma_1, r = 0,986$$

$$60^{\circ}\text{C } I\gamma = 2,408 - 2,223\sigma_1, r = 0,982$$

$$80^{\circ}\text{C } I\gamma = 2,217 - 0,938\sigma_1, r = 0,972$$

$$20^{\circ}\text{C } I\gamma = 0,982 + 1,809E_s, r = 0,70$$

$$40^{\circ}\text{C } I\gamma = 1,064 + 1,871E_s, r = 0,70$$

$$60^{\circ}\text{C } I\gamma = 2,008 + 1,753E_s, r = 0,58$$

$$80^{\circ}\text{C } I\gamma = 2,047 + 0,720E_s, r = 0,54$$

Высокая эффективность исследованных соединений при повышенных температурах и их хемосорбция на поверхности стали подтверждается данными гравиметрических исследований, а также измерениями поляризационного сопротивления и эффектами последействия. Так, в присутствии соединения (I) $\text{R} = \text{COCH}_3$ $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ наблюдается значительное повышение поляризационного сопротивления стали 20 по сравнению с фоновым раствором кислоты как при 20, так и при 60°C (рис. 1 а). О проявлении эффекта последействия исследованного соединения свидетельствует сохранение его ингибирующего и защитного действия в неингибированном растворе в течение длительного времени (до одного месяца) испытаний (рис. 1 б).

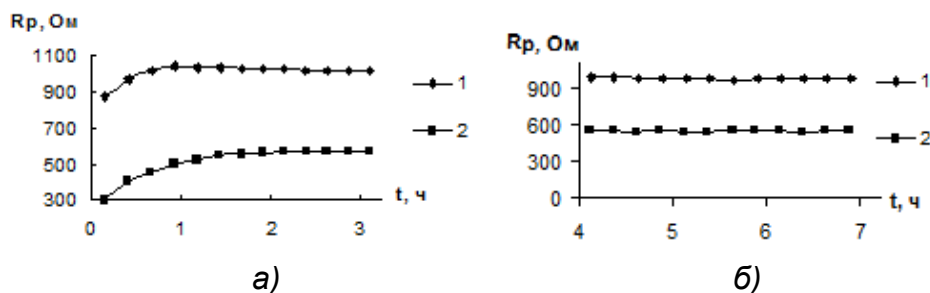


Рис. 1. Зависимости поляризационного сопротивления от времени коррозионных испытаний стали 20 в 3 М H_2SO_4 в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ соединения (I) (а, 1 - 60°C, 2 - 20°C) и при последующем ее погружении в неингибированную кислоту (б, 1 - 60°C, 2 - 20°C).

Анализ приведенных корреляционных зависимостей свидетельствует о значительном вкладе электронного фактора влияния заместителей в ингибирующее действие исследованных соединений и значительно меньше стерического, роль которого при хемосорбции карбонильного фрагмента практически нивелируется.

Выводы

При адсорбции молекул N-фенацилметилпиридиний бромидов на отрицательно заряженной поверхности сталей при комнатных температурах часть из них ориентируется по пиридиновому фрагменту, принимая планарное расположение, что обусловлено π -электронным взаимодействием пиридинового кольца с поверхностью металла. Фенацильная часть располагается в объеме раствора с ориентацией отрицательно заряженного кислорода карбонильной группы в сторону водной фазы. При высоких температурах раствора большинство молекул ингибитора адсорбируются по фенацильному фрагменту и характерным для них является хемосорбция, обеспечивающая торможение коррозии за счет энергетически-блокировочного эффекта ингибирования.

Перечень ссылок:

- [1] Антикоррозионные свойства N-фенацилметилпиридиний бромидов / Р.И. Юрченко, И.С. Погребова, Т.Н. Пилипенко, Е.М. Красько // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, вып. 11. – С. 1814 – 1818.
- [2] Антикоррозионные свойства 1-фенацилметил-2-арилкарбамидо(арилтиокарбамидо)пиридиний бромидов / Р.И. Юрченко, И.С. Погребова, Т.Н. Пилипенко, Т.Е. Шубина // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, вып. 12. – С. 1993 – 1997.
- [3] Погребова И.С. Эффекты внутримолекулярного синергизма при ингибировании коррозии бифункциональными соединениями / И.С. Погребова // Украинский химический журнал. – 1982. – Т. 2, № 11. – С. 1198 – 1203.