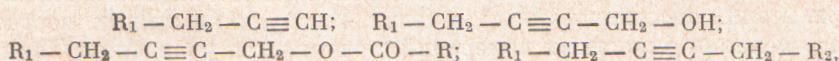


Член-корреспондент АН СССР А. С. САДЫКОВ, Ф. К. КУРБАНОВ,
А. Н. ДЕНИСОВ, А. Б. КУЧКАРОВ

К МЕХАНИЗМУ ВЛИЯНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ АНАБАЗИНА И ПИПЕРИДИНА НА КОРРОЗИЮ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛОТАХ

В последние десятилетия в качестве ингибиторов кислотной коррозии особым вниманием исследователей пользуются ацетиленовые соединения (¹⁻³). Большинство авторов убедительно показано, что защитное действие ацетиленовых соединений (спиртов), содержащих концевой ацетиленовый водород, обусловлено полимеризацией за счет раскрытия тройной связи и образованием на поверхности металла защитной полимерной пленки (^{5, 6}). Однако появляются работы (⁷), авторы которых объясняют защитный эффект ацетиленовых соединений скорее адсорбцией, чем образованием полимерной пленки. Из ацетиленовых соединений (спирты, углеводороды, эфиры, тиоэфиры) наибольшей эффективностью обладают вторичные спирты со строением алкин-1-ол-3, в силу сопряжения электронов атома кислорода с π , π -электронами ацетиленовой связи (⁸). Учитывая повышенную адсорбционную способность аминов, нами были синтезированы вещества следующего строения:



где R_1, R_2 — пиперидил, анабазил; R — алкил, с числом атомов C 1—16. Исследования влияния полученных соединений на коррозию проводили весовым и электрохимическим методами.

Из данных табл. 1 следует, что замещение иминного водорода на пропаргил приводит к снижению коррозии в 8—10 раз.

В общем случае исследованные соединения по защитному действию располагаются в порядке: N -пропин > аминоксифир > аминоксифир > > диамин в HCl и N -пропин > аминоксифир > диамин > аминоксифир в H_2SO_4 .

Таблица 1

Влияние добавок на коррозию стали-10 в кислотах (продолжительность опыта 15 час., $t = 60^\circ C$, концентрация добавки 0,01 г-мол/л)

Добавка	15% HCl		15% H_2SO_4	
	ρ , г/м ² ·сут	γ *	ρ , г/м ² ·сут	γ
Анабазин	810	5,4	1100	1,2
N' -пропинанабазин	104,6	42,5	96,8	13,65
N -пропинпиперидин	183,9	24,06	129,8	10,1
1-(N' -анабазил)-бутин-2-ол-4	415,8	10,9	935,4	1,4
1-(N -пиперидил)-бутин-2-ол-4	469,8	9,4	1007,7	1,3
1-ацетокси-4-(N' -анабазил)-бутин-2			439	3,0
1-ацетокси-4-(N -пиперидил)-бутин-2	245,7	18,1	522,3	2,5
1-(N' -анабазил)-4-(N -пиперидил)-бутин-2	560	7,9	801,2	1,65
1,4-(N, N -дишпиперидил)-бутин-2	813,4	5,44	813,75	1,62
Контроль	4427		1321	

* $\gamma = \rho_0/\rho$, где ρ — скорость коррозии в присутствии добавки, ρ_0 — в отсутствие добавки.

Из поляризационных кривых, снятых на армко-железе потенциостатистическим методом (рис. 1) видно, что все исследованные соединения

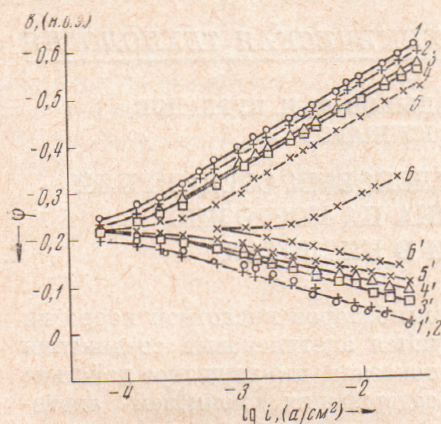


Рис. 1. Кривые катодной (1—6) и анодной (1'—6') поляризации армко-железа в 4 N растворе HCl ($t = 25^\circ \text{C}$, концентрация добавки 0,01 мол/л. 1, 1' — N-пропинпиперидин; 2, 2' — N'-пропинанабазин; 3, 3' — 1-(N-пиперидил)-бутин-2-ол-4; 4, 4' — 1-(N'-анабазил)-4-(N-пиперидил)-бутин-2; 5, 5' — 1,4-(N,N-дипиперидил)-бутин-2; 6, 6' — контроль

являются ингибиторами смешанного типа, но в большей степени замедляют катодную реакцию, чем анодную. Прямолинейные тафельские участки поляризационных кривых имеют коэффициенты $b_k = 120\text{--}130$ мВ и $b_a = 60$ мВ, как и без добавки, из чего следует, что их присутствие не влияет на механизм протекания электродных процессов.

Кривые дифференциальной емкости (рис. 2) показывают, что в широких пределах значений потенциала ($-0,05\text{--}0,55$ в) не происходит десорбции адсорбированных молекул*. В случае пропинпиперидина, имеющего концевую ацетиленовую связь, при $\phi \approx -0,075$ в наблюдается дополнительный минимум емкости.

Это можно объяснить тем, что молекулы этого соединения вначале адсорбируются на поверхности двумя адсорбционными центрами (атом N и π , π -электроны тройной связи), а при переходе в область более положительных значений потенциала происходит

переориентация адсорбированных молекул. Изотерма адсорбции, построенная на основании емкостных измерений, подчиняется уравнению Темкина (рис. 3). Характер зависимости коэффициента торможения γ от логарифма концентрации $\lg C$ добавки тоже свидетельствует, что начиная с концентрации $\approx 0,02$ мол/л наступает предельная адсорбция.

Исходя из характера кривых поляризации, емкости, изотермы адсорбции и значения рассчитанной эффективной энергии активации можно утверждать, что данные соединения адсорбируются специфически. Результаты весовых и электрохимических измерений показывают, что из исследованных соединений самые эффективные те, у которых имеется концевая тройная связь. По-видимому, неконцевая тройная связь не играет решающей роли в защитном эффекте соединения. Об этом свидетельствует то, что защитный эффект синтезированных нами 1,4-(N, N-дипиперидил)-бутена-2 и 1, 4-(N, N-дипиперидил)-бутина-2 практически одинаков.

Были исследованы превращения N-пропинпиперидина и 1-(N-пиперидил)-бутин-2-ола-4 по методике, описанной в (6), при атмосферном давлении. Выделенная смолообразная темно-коричневая масса имела в своем составе C, H, N, Cl и Fe. И.к. спектры продуктов превращения обоих исследованных веществ идентичны.

В спектрах продуктов превращения отсутствуют полосы поглощения в области $3300, 2100, 2220 \text{ см}^{-1}$, характерные для ацетиленовой, в области $1645\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$ — для этиленовой связей. Появляются новые полосы поглощения $2960, 2880, 1460, 1380 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к предельным углеводородам. В области $2900\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$ широкая сильная полоса поглощения свидетельствует о наличии третичной аммониевой соли NH^+Cl^- . В области 3400 см^{-1} широкая средняя полоса, характерная для ассоциированной группы OH, очевидно, в виде адсорбированной воды или FeOH.

* В обсуждении работы принимал участие Н. И. Подобаев.

Из данных анализа и и.к. спектра можно заключить, что выделенные продукты превращения добавок представляют собой в основном комплексы Fe^{2+} , Fe^{3+} с гидрохлоридом N-алкилпиперидина $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{R} \cdot \text{HCl})_6]\text{Cl}_n$, где R-алкил C_3-C_4 , $n=2-3$. При этом непрелюдная связь гидрируется до полного насыщения. Образование полимера, судя по легкости разрушения комплекса при подщелачивании и анализу

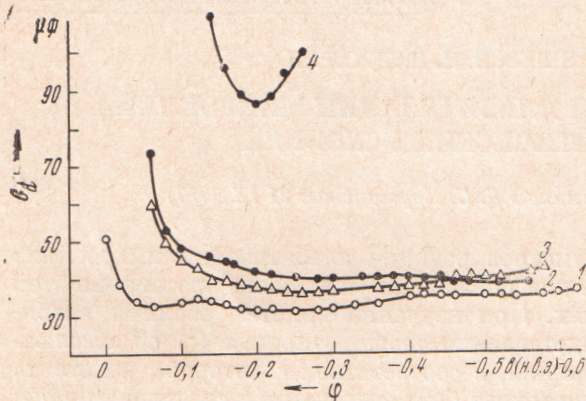


Рис. 2

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости на армко-железе в 4 N растворе HCl в присутствии добавок (условия как на рис. 1). 1 — N-пропилпиперидин; 2 — 1,4-(N,N-дипиперидил)-бутин-2; 3 — 1-(N-пиперидил)-бутин-2-ол-4; 4 — контроль

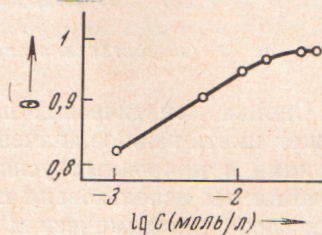


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени покрытия $\theta = (C_0 - C) / (C_0 - C')$ от концентрации N-пропилпиперидина в 4 N растворе HCl ($\phi = -0,25$ в, $t = 25^\circ \text{C}$)

органической части, входящей в комплекс, места не имеет. Полосы валентных колебаний $\text{Me}-\text{N}$ ($\text{Me}-\text{металл}$) лежат в области менее 500 см^{-1} ($^\circ$); в и.к. спектре продуктов превращения в области 460 и 400 см^{-1} появляются полосы поглощения; не исключено, что их можно отнести к валентным колебаниям $\text{Fe}-\text{N}$.

Таким образом, в случае соединений типа N-пропин в первичном акте защиты участвует тройная связь, которая в дальнейшем гидрируется, а защита осуществляется за счет хемосорбированных продуктов взаимодействия добавки с ионами железа и коррозионной средой, происходящего на поверхности металла, а не в объеме.

Ташкентский политехнический институт

Поступило
25 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. L. Foster, B. D. Oakes, C. H. Kucera, *Industr. and Eng. Chem.*, 51, № 7, 825 (1959).
- ² T. Baba, T. Yoshino, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Soc.*, 63, № 8, 1377 (1960).
- ³ D. Morris, W. E. Billings, *Corrosion*, 17, № 5, 208 (1961).
- ⁴ Н. И. Подобаев, С. А. Балезин и др., *Авт. свид. СССР № 179406*, Изобрет. промышл. образцы, товарные знаки, № 5, 49 (1966).
- ⁵ И. Н. Путилова, А. М. Лолуа и др., *Защита металлов*, 4, № 4 (1968).
- ⁶ Н. И. Подобаев, В. И. Котов, *ЖПХ*, 42, № 7, 1569 (1969).
- ⁷ T. Kato, H. Sakai, T. Murakawa, *Corros. Engng.*, 18, № 7, 307 (1969).
- ⁸ С. А. Балезин, Н. И. Подобаев и др., *Тр. III Международн. конгресса коррозии металлов*, 1966, 2, М., 1968, стр. 7.
- ⁹ К. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*, М., 1966.