

УДК 647.785:620.197.3

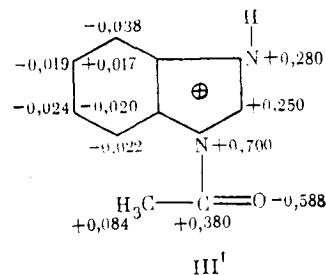
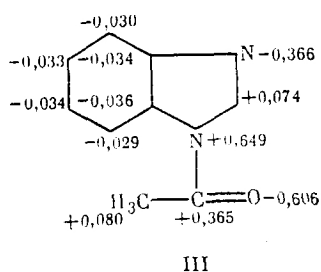
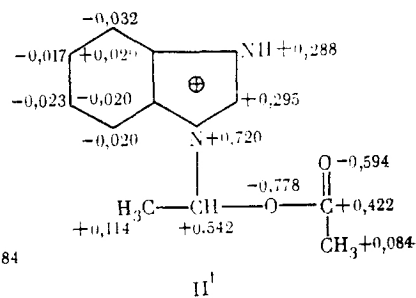
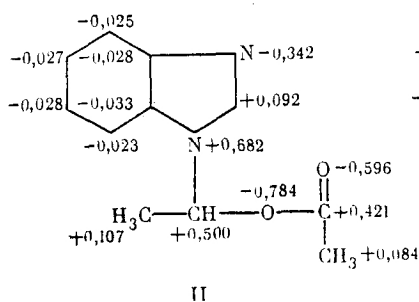
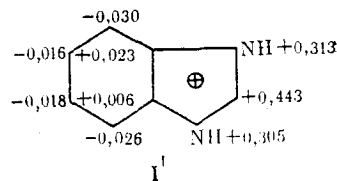
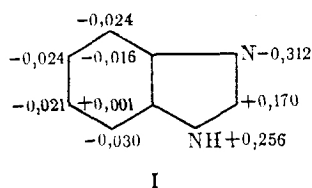
Маковой Г. Л., Курмакова И. Н., Керись Л. Д.

**ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА
НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ЖЕЛЕЗА**

Как показано нами ранее [1], в ряду имидазол, 1-(α -ацетокси)-этил-имидазол, 1-ацетиламидазол с вводом заместителя π -электронная плотность на атоме азота 3 увеличивается, что повышает ингибирующие свойства при кислотной коррозии железа: увеличивается эффективная энергия активации процесса, уменьшается его скорость, повышается перенапряжение водорода и анодного растворения железа. В данной работе изучали связь π -электронной плотности молекул бензимидазола и его замещенных и их ингибиторного эффекта в соляной кислоте.

Изменение электронной плотности на атоме азота не влияет на защитные свойства диэтилалкиламинов [2]. Ингибирующая эффективность аминов определяется в основном длиной углеводородного радикала и его разветвленностью, конфигурацией молекулы, положением и количеством в ней адсорбционных центров [3]. Ацелирование имидазольного ядра с бензольным приводит к существенному перераспределению π -электронных зарядов в имидазольном цикле [4], что должно отразиться и на защитных свойствах бензимидазолов.

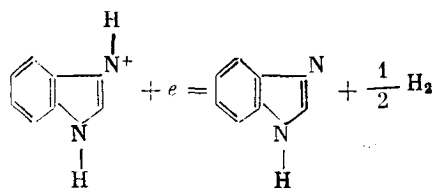
Производные бензимидазола синтезированы по методике [5], их состав подтвержден элементным анализом и ИК-спектрами. На ЭВМ рассчитана π -электронная плотность как для молекул исследованных веществ, так и их протонированной формы (производные бензимидазола в кислых средах протонируются [6] и находятся в виде катионных форм). Данные расчета представлены на диаграммах: I—III — молекулярная, I'—III' — протонированные формы.



Введение заместителя повышает π -электронную плотность на атоме азота 3, которая увеличивается в порядке бензимидазол, 1-(α -ацетокси)-этилбензимидазол, 1-ацетилбензимидазол, т. е. аналогично производным имидазола. На атоме азота 1 π -электронная плотность понижается в том же порядке. Присоединение протона к молекуле бензимидазола и его замещенных уменьшает π -электронную плотность на атоме азота 3 у бензимидазола и его производных. С вводом заместителя возрастает отрицательный заряд на бензольном кольце в том же порядке, что и на атоме азота 3, и составляет для непротонированной и протонированной форм бензимидазола $-0,114$ и $-0,061$, 1-(α -ацетокси)-этилбензимидазола $-0,164$ и $-0,092$, 1-ацетилбензимидазола $-0,196$ и $-0,106$.

Защитное действие азолов объясняют [7] возникновением локализованной ковалентной связи «Me — ингибитор», в образовании которой основную роль играет пиридиновый азот имидазольного кольца.

В кислых растворах катионные формы бензимидазола и его производных, согласно [8], могут восстанавливаться на катоде до молекул:



Согласно проведенным расчетам, присоединение протона вызывает перераспределение зарядов в имидазольном и бензольном кольцах, практически не изменяя заряды в заместителях. Это позволяет предположить, что основной вклад в образование связей металл — ингибитор вносят пиридиновый азот, бензольное кольцо и в меньшей мере азот 1 и что бензимидазол и его производные должны быть более эффективными ингибиторами кислотной коррозии, чем имидазол и его замещенные.

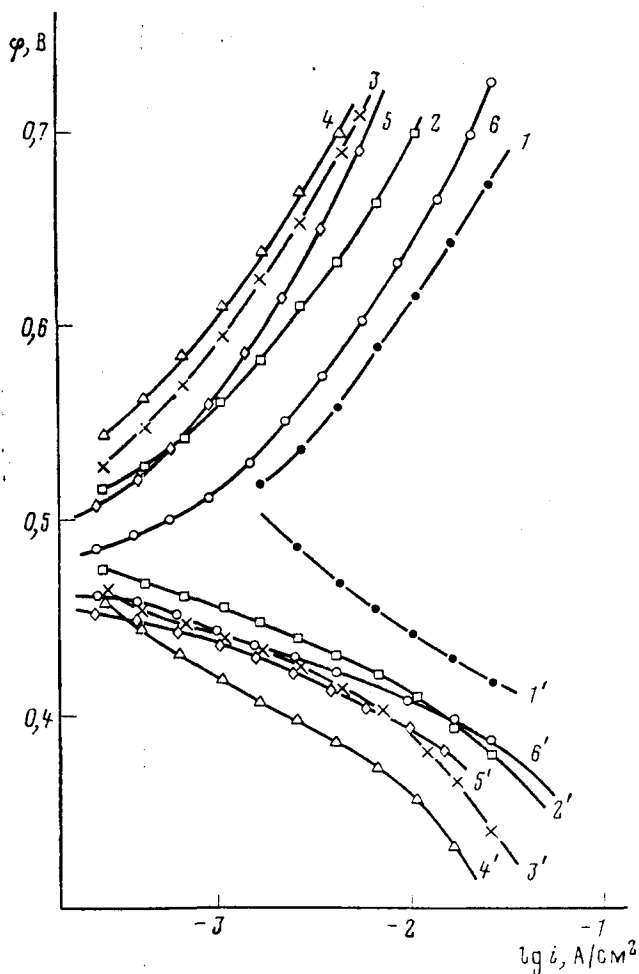
Эффективность ингибирования коррозии изучена весовым и потенциодинамическим методами по методике [1]. Защитные свойства изученных веществ повышаются с ростом их концентрации и увеличением π -электронной плотности на реакционных центрах (рисунок). В 20 мМ растворах бензимидазола, 1-(α -ацетокси)-этилбензимидазола, 1-ацетилбензимидазола в деаэрированной 2 н. НСl защитный эффект (L) для стали Ст3 составляет 86, 95 и 99,7% соответственно. При низких концентрациях добавок различие в эффективности заметнее. С ростом температуры в интервале 20–80° L для бензимидазола уменьшается, для 1-(α -ацетокси)-этилбензимидазола уменьшается незначительно, для 1-ацетилбензимидазола не меняется.

Для выяснения лимитирующих стадий катодного выделения водорода и анодного растворения металла сняты поляризационные кривые стали Ст3 в интервале температур 20–80° через 20° без добавок и с добавками 20 мМ бензимидазола, 1-(α -ацетокси)-этилбензимидазола и 1-ацетилбензимидазола. По зависимости $\lg i_k - 1/T$ и $\lg i_a - 1/T$ при $\varphi = \text{const}$ установили, что введение заместителей в бензимидазол повышает эффективную энергию активации катодного и анодного процессов [9].

При $\varphi_k = -0,50$ В эффективная энергия активации катодного процесса выделения водорода на электроде из стали Ст3 в 2 н. НСl в присутствии 20 мМ исследованных веществ составляет для бензимидазола 55,1 кДж/моль, для 1-(α -ацетокси)-этилбензимидазола 63,1 кДж/моль и для 1-ацетилбензимидазола 89,5 кДж/моль. С увеличением поляризации катода $E_{\text{эф}}$ снижается.

При $\varphi_a = -0,40$ В/ $E_{\text{эф}}$ составляет для бензимидазола 65,8 кДж/моль, для 1-(α -ацетокси)-этилбензимидазола 99,5 кДж/моль для 1-ацетилбензимидазола 119 кДж/моль. Высокие значения эффективной энергии актива-

ции анодного процесса растворения железа в присутствии производных бензимидазола и уменьшение ее с ростом анодной поляризации свидетельствуют об электрохимической природе поляризации. Ход поляризационных кривых при различных концентрациях бензимидазола и его производных в интервале pH 0–2 и расчет характеристик катодного выделения водорода позволяют заключить, что лимитирующей стадией этого процесса является замедленный разряд.



Поляризационные катодные (1–6) и анодные (1'–6') кривые стали Ст3 в деаэрированной 2 н. HCl при 20°: 1, 1' – без добавок; 2, 2'–4, 4' – с добавками 0,2; 2; 20 мМ 1-ацетилбензимидазола; 5, 5' – 1-(α-ацетокси)-этилбензимидазол; 6, 6' – 20 мМ бензимидазола

Полученные экспериментальные данные согласуются с расчетами π-электронной плотности.

Таким образом, бензимидазол и его производные 1-(α-ацетокси)-этилбензимидазол и 1-ацетилбензимидазол являются эффективными ингибиторами коррозии железа в HCl вследствие хемосорбции молекул на поверхности металла. Хемосорбция протекает посредством нескольких реакционных центров: пиридинового атома азота, π-электронов бензольного кольца и ниррольного атома азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маковей Г. Л., Керись Л. Д., Курмакова И. Н.* Защита металлов, 1983, т. 19, № 3, с. 465.
2. *Фокин А. В., Поспелов М. В., Левичев А. П., Бочаров Б. В., Гуськова О. В.* Защита металлов, 1981, т. 17, № 5, с. 524.
3. *Форостян Ю. П.* Защита металлов, 1983, т. 19, № 4, с. 612.
4. *Проконьски Т. М., Высоцкий Ю. Б., Дадли В. А., Соколенко В. А.* Укр. хим. журн., 1982, т. 48, № 9, с. 981.
5. *Керись Л. Д., Шехирев Ю. П.* А. с. 519415. Оpubл. в Б. И., 1976, № 24.
6. *Шиппер Э., Дей А.* В кн.: Гетероциклические соединения / Под ред. Эльдерфильда Р. М., 1961, гл. 4, с. 161.
7. *Кузнецов В. В., Григорьев В. П., Осипов О. А.* Защита металлов, 1970, т. 6, № 5, с. 587.
8. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 350 с.
9. *Горбичев С. В.* В кн.: Тр. II-го совещания по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 61.

Черниговский филиал Киевского
политехнического института

Поступила в редакцию
21.IX.1983

УДК 620.197.3

Гордеева И. И., Легин Г. Я.

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ НА КИСЛОТНУЮ КОРРОЗИЮ СТАЛИ

При синтезе методом [1] средних фосфонатов, известных в технике как экстрагенты и антистатики для полимерных материалов, вакуум-перегонка технических продуктов сопровождается образованием значительного количества кубового остатка. Мы решили исследовать возможность использования некоторых из этих остатков для ингибирования кислотной коррозии стали.

При осушке технических средних фосфонатов хлоридом кальция получают кубовые остатки, которые представляют собой белые или слегка окрашенные порошкообразные вещества. Жидкие кубовые остатки, образующиеся при использовании других осушителей или при азеотропной отгонке воды, превращаются в аналогичные порошкообразные вещества путем обработки хлоридом кальция.

Изученные твердые кубовые остатки (условные названия КФ-12, КФ-20 и КФ-30) устойчивы при хранении, негигроскопичны, нерастворимы в воде и органических растворителях и ограниченно растворимы в кислотах. Они лишены запаха и не окрашивают ингибированный раствор кислоты. Как и любые вещества подобного происхождения, КФ, очевидно, представляют собой сложную смесь веществ и не могут быть охарактеризованы одной структурной формулой. Элементный анализ указывает на присутствие в них фосфора (~30%), углерода (15–25%) и водорода (4–6%). ИК-спектры всех КФ практически одинаковы (рис. 1) и содержат полосы поглощения при 3430 (ОН), 1312, 930–950 и 875 (P–CH₃), 1200 и 500 (ассоциированная P–O), 1090 (PO⁻), 1060–1070, 990–1000 и 760–770 см⁻¹ (P–O–C) [2; 3]. Совокупность этих данных свидетельствует о солеобразном строении и близком химическом составе КФ. Все они обладают примерно одинаковым защитным действием на стали.

Испытания проводили весовым методом в 1–13,5 н. H₂SO₄, 1 н. HCl, а также в смесях H₂SO₄ с HCl и H₃PO₄ кислотами. Использовали одинаковые образцы стали Ст1 состава (%): С – 0,10; Si – 0,06; Mn – 0,35; S – 0,023; P – 0,019; Cr – следы; Ni – 0,06; Cu – 0,04. Общая площадь поверхности каждого образца составляла 2,27 см²; на 1 см² поверхности