

Ірина КУРМАКОВА¹, Светлана ПРИХОДЬКО¹, Наталия ДЕМЧЕНКО¹,
Елена БОНДАРЬ¹, Оксана ГУМЕНЮК², Александр ТРЕТЯК¹

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С ЗАМЕЩЕННЫМ ТРИАЗОЛАЗЕПИНИЕВЫМ ЦИКЛОМ КАК ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА

¹Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г.Шевченко
14013, г. Чернигов, ул. Гетмана Полуботка, 53. E-mail: kurmakova@mail.ru

²Черниговский государственный технологичный университет
14027, г. Чернигов, ул. Шевченко, 95

Irina KURMAKOVA¹, Svetlana PRIHODKO¹, Nataliya DEMCHENKO¹,
Elena BONDAR¹, Oksana GUMENYUK², Oleksandr TRETYAK¹

ANTICORROSIVE PROPERTIES OF COMPOUNDS WITH SUBSTITUTED TRIAZOLAZEPINE CYCLE AS AN EFFECT OF SYNERGISM

¹Chernigiv National Pedagogical University of T.G. Shevchenko,
Getman Polubotok Str., 53, Chernigiv, 14013 Ukraine. E-mail: kurmakova@mail.ru

²Chernigiv State Technological University,
Shevchenko Str., 95, Chernigiv, 14027 Ukraine

ABSTRACT

Influence of structure of compounds with substituted triazolazepine cycle on anticorrosive properties in acids chloride and hydrogen sulphide contained medium and also under the conditions of microbial corrosion of mild steel is set.

It is shown, that compounds with substituted triazolazepine cycle inhibit corrosion of steel in chloride acid medium. Protective action of *p*-methylsubstituted derivative of triazolazepine in 1 M HCl makes 92,5%, that on 49,6% and 19,7% higher, than at *p*-toluidine and methyltriazolazepine accordingly. Quaternary salts of triazolazepinium with concentration in 5 times less than at *p*-methylsubstituted derivative of triazolazepine, also show enough high protective effect. Besides, anticorrosive activity of quaternary salts in hydrogen sulphide contained medium is set.

A conclusion about intramolecular synergism during the inhibition of acid corrosion of steel S3ps by derivatives of triazolazepine is done.

The derivatives of triazolazepine diminish speed of biocorrosion of steel in 2,53-7,92 times, showing the protective effect of 60,5%-87,4%, that they are conditioned by biociding properties: the quantity of sulphate-reducing bacteria in a plankton and biofilm diminishes to 9 and to 6 orders accordingly. Thus introduction of deputies of different nature to the benzol ring multiplies protective action of derivatives of triazolazepine. On the increase of inhibition action under the conditions of microbial corrosion of mild steel derivatives of triazolazepine may be disposed in a row: *o*-*p*-CH₃ < *o*-CH₃ < *m*-CH₃ < *p*-Cl < *p*-CH₃. It coordinates with strengthening of biociding activity for methylsubstituted derivatives of triazolazepine.

At inhibition of biocorrosion of steel in the presence of sulphate-reducing bacteria the derivatives of triazolazepine and bromides of triazolazepinium, the effect of intermolecular synergism with participation of products of metabolism of bacteria is characteristic. It is shown, that quaternary salts of triazolazepinium are inhibitors of complex action. Their protective effect under the conditions of biocorrosion excels action of derivatives of triazolazepine.

KEYWORDS: corrosion, inhibitors, derivatives of triazolazepine, synergism.

Циклические азотсодержащие органические соединения, в частности производные пиридина, имидазола, хиназолина, триазола, бензазолов, триазолов, симтриазинов и др. представляют практический интерес как вещества, замедляющие коррозию металла в различных агрес-

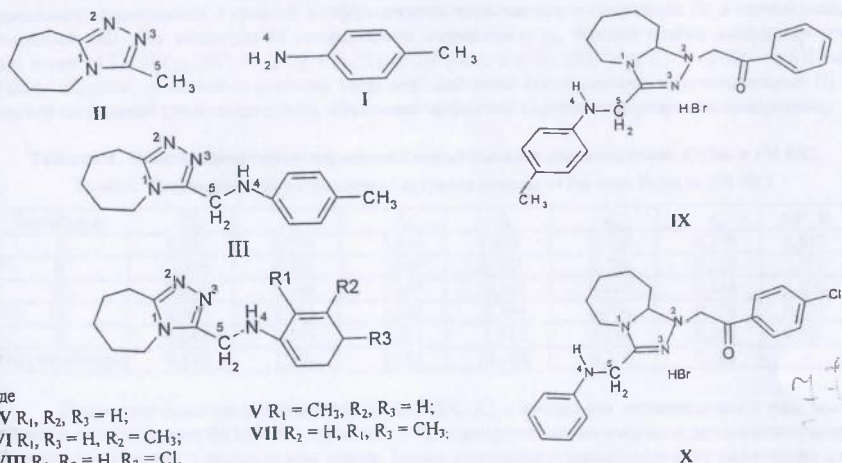
сивных средах. Противокоррозионные свойства веществ, содержащих циклические конденсированные системы, изучены в рядах производных бензимидазола, бензотриазола [1]. Нами найдены ингибиторы кислотной коррозии и биокоррозии стали в ряду производных триазолоазепина [2, 3].

Цель работы – установить влияние структуры соединений с замещенным триазолоазепиновым циклом на противокоррозионные свойства в кислых хлоридных и сероводородсодержащих средах, а также в условиях микробной коррозии малоуглеродистой стали.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Противокоррозионные свойства веществ (табл. 1) изучали на стали Ст3пс гравиметрическим (образцы цилиндрической формы; 9 см^2) и электрохимическим (потенциостат П-5845) методами в кислой хлоридной и сероводородсодержащей средах, а также в условиях биокоррозии (пластины; 24 см^2) [4].

Таблица 1. Исследованные органические соединения
Table 1. The explored organic compounds



Коррозионные среды – 1M HCl, 3%NaCl + H₂S (0,4 g/l), среда Постгейта „В”, иннокулированная сульфатвосстанавливающими бактериями (начальный титр 10⁷ кл/мл). Концентрация ингибиторов в кислой хлоридной среде: веществ I – III – 10 ммол/л; IX, X – 2 ммол/л; в сероводородсодержащей среде веществ IX, X – 2 ммол/л, экспозиция – 24 часа при температуре 293К. В условиях биокоррозии стали концентрация веществ I – VIII – 2 г/л (экспозиция 10 и 180 суток), веществ IX, X – 1 г/л (экспозиция 180 суток), температура 301К. Рассчитывали коэффициент торможения (γ_m) и защитный эффект ($Z_m, \%$). Процесс биокоррозии стали оценивали также по численности сульфатвосстанавливающих бактерий в биопленке и планктоне, концентрации биогенного H₂S [4].

Поляризационные кривые (80 мV/min) торцевого электрода из стали Ст3пс снимали от стационарного потенциала электрохимической коррозии ($E_{ст}$). Электрод сравнения – хлорид серебряный, вспомогательный – Pt. Значения потенциалов приведены по стандартной водородной шкале. По поляризационным кривым определяли потенциал и ток электрохимической коррозии ($E_{ст}, I_{ст}$); ток катодного (I_k) и анодного (I_a) парциальных процессов при -0,18 В и -0,02 В соответственно; константы уравнения Тафеля (a_k, a_a, b_k, b_a). Рассчитывали коэффициенты торможения электрохимической коррозии ($\gamma_{ст}$), катодного (γ_k) и анодного (γ_a) процессов, защитные эффекты ($Z_{ст}, Z_k$ и Z_a), величину смещения адсорбционного потенциала ($\Delta\psi$).

Механизм ингибирования устанавливали по характеру спада катодного тока (на 0,6 V отрицательнее стационарного) при введении ингибитора в перемешиваемый раствор фона. Коэффициент корреляции (r) рассчитывали для зависимостей: $lg I - f(\tau)$, $\Delta I - f(lg\tau)$, $lg \Delta I - f(lg\tau)$, $lg I/I_{\infty} - f(\tau)$, $lg \gamma - f(lg\tau)$, $lg I - f(lg\tau)$.

Электронные заряды атомов молекул и их термодинамические характеристики (табл. 2) рассчитывали с использованием NupreChem (метод MNDO-PM3).

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили для уровня значимости 0,05; $n = 5$. Относительное отклонение результатов не превышает 10 %.

Таблица 2. Электронные заряды на атомах и дипольный момент молекул исследованных веществ
Table 2. Electronic charges on atoms and dipole moment of molecules of the explored substances

Соединение	Электронные заряды на атомах					μ, D
	N ¹	N ²	N ³	N ⁴	C ⁵	
I				0,059		1,716
II	0,369	-0,080	-0,078		-0,027	6,485
III	0,369	-0,078	-0,054	0,035	0,017	6,627
IV	0,368	-0,077	-0,053	0,035	0,017	6,431
V	0,368	-0,079	-0,054	0,047	-0,008	6,309
VI	0,369	-0,079	-0,054	0,033	0,017	6,258
VII	0,368	-0,079	-0,055	0,048	-0,009	6,735
VIII	0,368	-0,081	-0,061	0,025	0,016	9,436
IX	0,035	-0,015	-0,184	0,039	0,027	4,458
X	0,036	-0,016	-0,185	0,039	0,027	3,994

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения с замещенным триазолоазепиниевым циклом ингибируют коррозию стали в кислой хлоридной среде (табл. 3). Защитное действие производного триазолоазепина с *n*-толуильным заместителем (III) в 1 M HCl составляет 92,5%, что на 49,6% и 19,7% выше, чем у *n*-толуидина (I) и метилтриазолоазепина (II) соответственно. Бромиды триазолоазепина (IX, X) проявляют высокий защитный эффект при концентрации в 5 раз меньше, чем у соединения III. Данные гравиметрии согласуются с результатами электрохимических исследований (табл. 3). Вещества III, IX, X в отличие от I и II, в кислой хлоридной среде тормозят оба парциальных процесса. При этом для вещества III γ_a значительно превосходит γ_k .

Введение исследованных веществ в 1M HCl приводит к смещению потенциала электрохимической коррозии стали СтЗпс в положительную область на 50-120 mV что свидетельствует о преобладающем торможении анодной реакции растворения металла при E_{st} , и к уменьшению тока электрохимической коррозии в 2,2-10,9 раз (табл. 4).

Изменение электрохимических параметров парциальных электродных процессов согласуется с коэффициентами ингибирования (табл. 3, 4): константа уравнения Тафеля a_k увеличивается на 10 mV для веществ I и II, а для вещества III, IX и X уменьшается на 100 mV 80 mV и 130 mV соответственно; a_a возрастает на 105 – 185 mV. При этом присутствие ингибиторов в коррозионной среде не изменяет механизма катодного и анодного парциальных процессов: значения констант уравнения Тафеля b_k и b_a составляют для неингибированного и ингибированных сред 0,16 и 0,08 соответственно. Максимальное смещение адсорбционного потенциала (табл. 4) характерно для веществ II и III, что объясняется высокой адсорбционной способностью на поверхности стали соединений молекулярного строения, содержащих триазолоазепиниевый цикл с положительно заряженным атомом азота N¹ (табл. 2).

Также установлено, что адсорбционное взаимодействие *n*-толуидина (I), метилтриазолоазепина (II) и производного III с поверхностью металла носит электростатический характер: постоянное значение тока устанавливается на протяжении 20-35 секунд. Значения коэффициента корреляции больше 0,95 в координатах $lg \gamma - f(lg\tau)$ и $lg I/I_{\infty} - f(\tau)$ позволяет оценить механизм ингибирования как энергетический при адсорбции вещества II на равномерно неоднородной, а веществ I и III на равномерно однородной поверхности металла.

Таблица 3. Коэффициенты торможения и защитный эффект стали СтЗпс в кислых средах
Table 3. Coefficients of braking and protective effect of the steel StЗps in acid medium

Ингибитор	Коэффициент торможения				Защитный эффект, %			
	γ_m	γ_{st}	γ_k	γ_a	$Z_m\%$	Z_{st}	Z_k	Z_a
1M HCl								
I	1,8	2,2	0,6	28,8	42,9	54,3		96,5
II	3,7	3,2	0,6	104,5	72,8	68,6		99,0
III	13,3	10,7	3,0	209,1	92,5	90,7	66,9	99,5
IX	6,8	6,3	2,4	66,1	85,3	84,2	58,3	98,5
X	12,6	10,9	5,0	20,9	92,1	90,9	80,0	95,2
3%NaCl + H ₂ S (0,4 g/l)								
IX	3,9	4,8	2,2	79,4	74,0	79,1	54,0	98,7
X	5,9	4,2	3,4	7,9	83,0	76,0	70,1	87,4

Поскольку молекула вещества III содержит *n*-толуидиновый и метилтриазолоазепиновые фрагменты (табл. 1), при оценке его ингибирующего действия целесообразно сравнить коэффициент торможения с суммой коэффициентов торможения *n*-толуидина (I) и метилтриазолоазепина (II). Для вещества III коэффициент торможения γ_m больше суммы коэффициентов для веществ I и II ($\gamma_m(III) > \gamma_m(I) + \gamma_m(II)$) в 2,4 раза, а γ_a ($\gamma_a(III) > \gamma_a(I) + \gamma_a(II)$) – в 1,6 раз. Таким образом, достаточно высокое защитное действие производного триазолоазепина III в кислой хлоридной среде может быть объяснено эффектом внутримолекулярного синергизма.

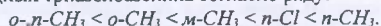
Таблица 4. Электрохимические параметры коррозионного процесса стали СтЗпс в 1M HCl
Table 4. Electrochemical parameters of corrosive process of the steel StЗps in 1M HCl

Ингибитор	$-E_{st}$	I_{st}	I_k	I_a	a_k	a_a	$\Delta\psi', B$
I	0,055	0,724	5,010	1,820	0,706	0,278	0,885
II	0,020	0,501	5,010	0,502	0,706	0,328	1,250
III	0,020	0,148	1,047	0,251	0,816	0,348	1,250
IX	0,060	0,251	1,318	0,794	0,796	0,308	0,833
X	0,090	0,145	0,631	2,512	0,846	0,268	0,521
Без ингибитора	0,140	1,585	3,162	52,480	0,716	0,163	

Получение бромидов триазолоазепина (IX, X) с введением незамещенного или замещенного фенацильного фрагмента приводит к протонированию молекулы и делокализации положительного заряда в триазольном цикле. Время достижения адсорбционного равновесия для веществ IX, X увеличивается до 40-60 сек., что свидетельствует о специфической адсорбции соединений и объясняет высокое защитное действие четвертичных солей.

Все исследованные соединения проявляют ингибирующее действие по отношению к стали СтЗпс в условиях микробной коррозии, индуцированной сульфатовосстанавливающими бактериями (СВБ).

Производные триазолоазепина III – VIII уменьшают скорость биокоррозии стали в 2,53-7,92 раз (табл. 5), проявляя защитный эффект 60,5%-87,4%, что обусловлено их бактерицидными свойствами: численность СВБ в планктоне и биопленке уменьшается до 9 и до 6 порядков соответственно. Введение заместителей разной природы в бензольное кольцо увеличивает защитное действие производных триазолоазепина согласно ряду:



Это согласуется с усилением биоцидной активности для метилзамещенных производных триазолоазепина [2].

По влиянию на показатели процесса микробной коррозии стали замещенные производные триазолоазепина можно разделить на две группы (табл. 5). К первой относятся вещества V и VII, проявляющие невысокое защитное действие (до 65%), но максимально влияющие на жизнедеятельность сульфатовосстанавливающих бактерий. При этом их численность в планктоне и биопленке по сравнению с контролем уменьшается на 9 и 6 порядков соответственно, а

концентрация биогенного сероводорода снижается на 72,0% - 77,2%. Ко второй группе относятся вещества III, VI и VIII, которые в условиях биокоррозии стали обеспечивают достаточно высокую защиту (до 87,4%). Эти соединения проявляют меньшее влияние на жизнедеятельность бактерий: численность СВБ в планктоне уменьшается на 6-8 порядков, в биопленке - на 4-6 порядков. Установлено увеличение концентрации сероводорода в присутствии VI на 8,4% и уменьшение в присутствии веществ III и VIII на 6,7% и 43,2% соответственно.

Таблица 5. Показатели микробной коррозии стали СтЗпс в присутствии веществ с замещенным триазолоазепиновым циклом (180 суток)

Table 5. Indexes of biocorrosion of steel St3ps in presence of substances with substituted triazolazepine cycle (180 days)

Ингибитор	γ_m	Z_m , %	Концентрация H_2S , % от контроля	Уменьшение численности СВБ относительно контроля, порядки	
				Биопленка	Планктон
III	7,92	87,4	93,3	5	8
IV	2,53	60,5	88,3	5	6
V	2,84	64,8	28,0	6	9
VI	5,60	82,1	108,4	4	6
VII	2,65	62,3	22,8	6	9
VIII	6,48	84,6	56,8	5	6
IX	50,0	98,0	21,2	6	6
X	25,0	96,0	24,0	6	6

Различное действие замещенных производных триазолоазепина в условиях биокоррозии стали объясняется особенностями распределения электронных зарядов на атомах молекул (табл. 2). Для молекул веществ обеих групп характерен положительный заряд на атомах N^1 и N^4 - возможных реакционно-адсорбционных центрах. Отрицательный заряд на атоме S^5 у веществ первой группы, вероятно, усложняет конкурирующие процессы адсорбции молекул на поверхностях металла и бактериальной клетки.

Достаточно высокие защитные свойства при незначительном влиянии производных триазолоазепина, отнесенных ко второй группе, на сульфатвосстанавливающую активность бактерий, можно объяснить эффектом межмолекулярного синергизма при участии биогенного сероводорода - одного из продуктов метаболизма сульфатвосстанавливающих бактерий. Присутствие H_2S в коррозионной среде способствует адсорбции соединений катионного типа на поверхности металла за счет формирования адсорбционных пленок органических ингибиторов, что приводит к образованию плотных защитных слоев [5]. При этом по результатам экспозиции образцов в течение 10 суток γ_m для вещества III составляет 1,33, а для *n*-толуидина (I) и метилтриазолоазепина (II) - 2,46 и 1,52 соответственно.

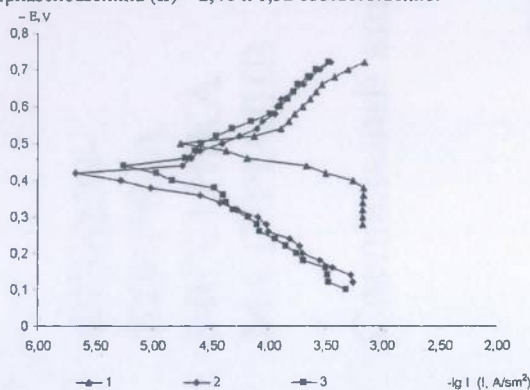


Рис. 1. Поляризационные кривые стали СтЗпс:

- 1 - 3%NaCl + H_2S (0,4 г/л);
- 2 - 3%NaCl + H_2S (0,4 г/л) + IX;
- 3 - 3%NaCl + H_2S (0,4 г/л) + X.

Fig. 1. Polarization curves of steel St3ps: 1 - 3%NaCl + H_2S (0,4 g/l); 2 - 3%NaCl + H_2S (0,4 g/l) + IX; 3 - 3%NaCl + H_2S (0,4 g/l) + X.

Четвертичні соли триазолоазепініна являються більш ефективними інгібіторами біокорозії сталі СтЗпс (табл. 5), що обумовлено їх високим біоцидним дією [5] і протикорозійними властивостями в сероводородсодержащій середі (табл. 3, рис. 1). Введення бромідів триазолоазепініна в сероводородсодержащу середу приводить до зміщення потенціала електрохімічної корозії сталі СтЗпс в позитивну область на 25-50 мВ і зменшенню току корозії в 4,2-4,8 раз.

ВИВОДИ

1. При інгібуванні кислотної корозії сталі в хлоридній середі сполученнями з заміщеним триазолоазепініновим циклом проявляється ефект внутримолекулярного синергізму.

2. Високе інгібувальне дієння заміщених производних триазолоазепініна в умовах біокорозії сталі, індукованої сульфатвосстановлювальними бактеріями, обумовлено ефектом межомолекулярного синергізму при участі біогенного сероводорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишневецький Р. М., Литвин Б. Л., Федорів А. С. Циклічні та ациклічні аміни як потенційні інгібітори корозії металів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 2. – С. 332-346.
2. Демченко А. М., Назаренко К. Г., Макей А. П., Приходько С. В., Курмакова І. Н., Третяк А. П. Синтез, протикорозійна і біоцидна активність производних триазолоазепініна // Журнал прикладної хімії. – 2004. – Т. 77, Вып. 5. – С. 794-797
3. Мікробіоіндукована корозія сталі в присутності похідних триазолоазепініну / С. Приходько, І. Курмакова, Н. Демченко, О. Третяк // Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: в 2-х т. Спецвипуск журн. „Фізико-хімічна механіка матеріалів” – Львів: ФМІ, 2006. – Т. 2. – С. 919-923.
4. Броміди [1,2,4]триазоло[4,3-а]азепініну – інгібітори мікробіої корозії сталі / Н. Демченко, І. Курмакова, О. Гуменюк, О. Третяк // Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: в 2-х т. Спецвипуск журн. „Фізико-хімічна механіка матеріалів” – Львів: ФМІ, 2008. – Т. 2. – С. 538-542.
5. Механізм інгібування мікробіої корозії сталі в присутності сульфатредуруючих бактерій / І.С. Погребова, І. А. Козлова, Л. М. Пуриш і др. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – Т. 37, № 1. – С. 57-63.

ТЕХНОЛОГІЯ

підвищення корозійної тривкості виробів з алюмінієвих сплавів

Технологія призначена для підвищення корозійної тривкості виробів з деформованих неплакованих алюмінієвих сплавів зі складним поверхневим профілем, які експлуатуються за умов корозійно-механічних навантажень.

Базується на ефекті збіднення поверхневих шарів металу легувальними елементами та дисоціації зміцнювальних фаз в процесі вакуумної хіміко-термічної обробки. Дозволяє формувати в приповерхневих шарах металу зону гомоненізованої структури, збідненої хімічно-активними елементами та інтерметалідами, яка має підвищену електрохімічну стабільність та високі протикорозійні властивості.

Контактна адреса:

Фізико-механічний інститут НАН України,
Україна, 79601, Львів, вул. Наукова 5, від. № 15,
Тел./факс: (032) 263-72-58
E-mail: fedirko@ipm.lviv.ua