

УДК 620.197.3

АМИНОТИОКАРБАМИДСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ КАК ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

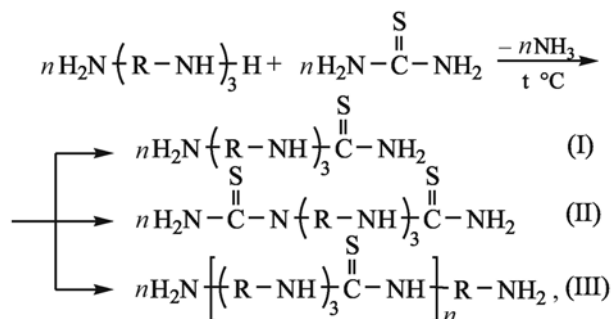
В. А. ДЖАФАРОВ, Н. М. АГАЕВ, С. С. АЛИЕВА, А. А. НАДЖАФОВА

Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана, Сумгайыт

Изучен новый класс органических соединений – полиэтиленполиаминотиокарбамиды, гексаметилендиаминотиокарбамиды и их нитрилпроизводные – в качестве ингибиторов коррозии стали в 5н. соляной кислоте. Высокая эффективность соединений подтверждена гравиметрическим и объемным методами. Установлено, что ингибиторы в течение 40...60 мин эффективно защищают сталь от коррозии. После указанного периода коррозия активизируется. С повышением температуры среды (40...60°C) эффективность действия ингибиторов усиливается вследствие хемосорбции молекул соединений на поверхности стали и образования защитной пленки.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, наводороживание, адсорбция, физико-механические характеристики стали.

Ранее были разработаны новые антимикробные и радиационно-защитные соединения, обладающие свойствами катионных полимерных электролитов в широком диапазоне pH [1–3]. Установлено [4, 5], что вследствие реакции полиэтиленполиаминотиокарбамида (ПЭПА) с тиокарбамидом образуются продукты по такой схеме:



где R = (CH₂)_n.

Формирование фракций I–III в составе продуктов значительно зависит от температуры реакции. При этом вначале конденсируется фракция (I) со 100% образованием полиэтиленполиаминотиокарбамида, содержание которого с повышением температуры от 120 до 150°C увеличивается и при 160°C в системе почти полностью протекает поликонденсация с возникновением олигомерной однородной фракции (I–III). Другая, не менее важная цель введения нитрильных групп в состав олигомеров – блокировка части активных водородных атомов аминных групп [5]. Изменением соотношения акрилонитрила (АК) и продукта поликонденсации ПЭПА или гексаметилендиамина с тиокарбамидом удастся частично заменить водородные атомы реакционно-

собных первичных аминных групп на нитрильные и получить нитрилпроизводные аминотиокарбамидного олигомера. Синтез, структура и свойства новых аминотиокарбамидных олигомеров подробно описаны ранее [5].

В качестве кислотных ингибиторов изучали азот- и серусодержащие олигомерные полиэлектролиты, полученные в результате взаимодействия различных аминов и тиокарбамида. Выбор этих соединений основан на содержании в молекуле нескольких гетероатомов (N, S, O), способных адсорбироваться на поверхности металла с образованием защитной пленки.*

Следует отметить, что ингибиторы кислотной коррозии широко применяются в металлургии – при кислотном травлении стали, проката с целью снятия технологической окалины (Fe₃O₄) с поверхности металлических изделий, при кислотной обработке нефтяных скважин для увеличения нефтеотдачи пласта и др. сферах промышленности. Из-за высокой агрессивности травильных кислот (HCl, H₂SO₄) эти процессы возможны только в присутствии ингибиторов.

Методика коррозионных экспериментов. В качестве исследуемой коррозионной среды использовали 5н. соляную кислоту, широко применяемую в металлургических процессах. Защитное действие ингибиторов определяли весовым и объемным методами. Образцы низкоуглеродистой листовой стали марки 08кп в виде пластин (30×20×1 mm) предварительно зачищали на шлифовальной машине резиновыми кругами, обезжиривали ацетоном и оставляли на сутки в эксикаторе.

Влияние производных моноаминотиокарбамидов на коррозию стали в 5н. соляной кислоте

№ соединений	T, °C	Концентрация ингибитора, g/l	Коррозионная среда: 5н. HCl		Структурная формула ингибитора
			Скорость коррозии, g/(m ² ·h)	Степень защиты, %	
1	2	3	4	5	6
1	20	0,5	2,0	75,8	<p style="text-align: center;">I</p> $\text{H}-\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">Полиэтиленполиаминотиокарбамид</p>
	40	-//-	3,1	95,7	
	60	-//-	1,1	99,6	
	20	1,0	1,5	81,8	
	40	-//-	2,7	95,4	
	60	-//-	3,8	98,6	
2	20	0,5	1,0	87,6	<p style="text-align: center;">II</p> $\text{H}-\left[\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">Полиэтиленполиаминодитиокарбамид</p>
	40	-//-	2,1	95,9	
	60	-//-	5,9	98,4	
	20	1,0	2,4	70,2	
	40	-//-	4,3	92,1	
	60	-//-	1,2	99,6	

* Указанные ингибиторы синтезированы в Институте полимерных материалов НАН Азербайджана к.х.н. В. А. Джафаровым.

1	2	3	4	5	6
3	20	0,5	2,0	75,8	III $\text{H}-\left[\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\right]_n-\text{NH}-\overset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_4$ Мононитрилполиэтиленполиаминодитиокарбамид
	40	-//-	3,5	94,0	
	60	-//-	4,8	98,3	
	20	1,0	1,2	85,5	
	40	-//-	2,3	96,1	
	60	-//-	2,5	99,1	
4	20	0,5	3,1	62,5	IV $\text{H}-\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\right]_n-\text{NH}_2$ Гексаметиленаминотиокарбамид
	40	-//-	2,7	95,4	
	60	-//-	3,5	98,4	
	20	1,0	3,9	51,4	
	40	-//-	7,0	86,1	
	60	-//-	1,4	98,9	
5	20	0,5	1,8	78,0	V $\text{H}-\left[\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\right]_n-\text{NH}_2$ Гексаметиламинодитиокарбамид
	40	-//-	2,6	97,0	
	60	-//-	4,5	98,0	
	20	1,0	0,7	90,0	
	40	-//-	1,0	98,3	
	60	-//-	1,25	99,6	
6	20	0,5	7,9	44,7	VI $\text{H}_2\text{N}-\left[\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\overset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_4-\right]_n-\text{H}$ Мононитрилгексаметиленаминотиокарбамид
	40	-//-	2,3	95,3	
	60	-//-	3,9	98,6	
	20	1,0	1,25	84,9	
	40	-//-	3,9	93,8	
	60	-//-	2,5	99,1	

Испытывали в статических условиях при 20...60°C, которых достигали термостатированием. Время экспозиции образцов в кислоте 2 h при 20°C и 1 h при остальных температурах. Концентрацию ингибиторов выбрали в пределах 0,5...1,0 g/l.

Результаты гравиметрических коррозионных испытаний приведены в таблице, из которой следует, что соединения эффективны при ингибировании коррозии стали при 40°C и, особенно, при 60°C. Выявлено (соединения 1–6), что при одинаковой структуре молекул удлинение радикала (C₃H₆–C₆H₁₂) почти не отражается на эффективности ингибиторов. Очевидно, такие гетероатомы, как первичные и вторичные аминные и тиокарбамидные группы способствуют образованию на металле высокоэффективной адсорбционной пленки (см. рисунок), значительно снижающей коррозию металла, причем такой эффект достигается при концентрации ингибитора 0,5 g/l. С повышением его содержания до 1,0 g/l степень защиты усиливается незначительно, что дает основание считать концентрацию 0,5 g/l оптимальной для прекращения коррозии при 40 и 60°C.

После введения второй тиокарбамидной группы в структуру ингибитора степень ингибирования несколько повышается и остается в довольно высоких пределах (98...99%).

Очевидно, молекулы ингибиторов, химически взаимодействуя (особенно при высоких температурах) с поверхностными атомами металла, образуют стойкие хемосорбционные защитные слои [6, 7]. Из-за высокой степени защиты выявить роль отдельных фрагментов и гетероатомов в общем ингибиторном эффекте довольно сложно. После введения в молекулу ингибитора нитрильных групп сохраняется высокий антикоррозионный эффект, особенно при 60°C.

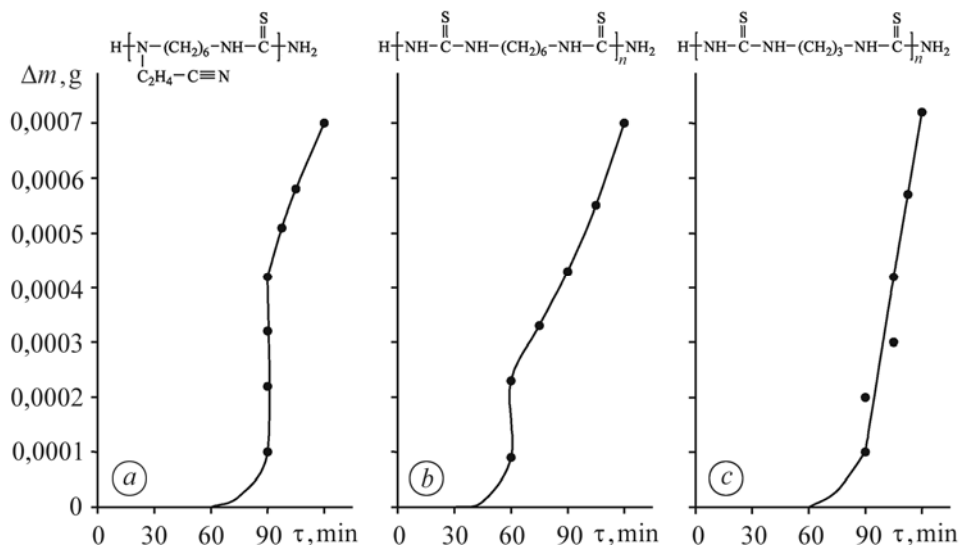
Защитное действие ингибиторов одновременно определяли и объемным методом – по количеству выделившегося за время эксперимента водорода. Методика разработана Розенфельдом [8] и характеризует кинетику коррозионного процесса в чистой кислоте и с добавкой ингибиторов. Гравиметрический и объемный методы дополняют друг друга. Недостаток весового метода в том, что затруднительно установить активные периоды разрушения металла, тогда как объемный метод информативно полезен для общей интерпретации защитного действия ингибиторов, позволяет во времени определить объем выделившегося водорода и путем расчетов, не прерывая эксперимента, вычислить адекватные потери металла. Потерю массы металла рассчитывали по формуле

$$K_1 = \frac{2A}{nV_H} k_2,$$

где K_1 – количество металла, перешедшего в кислоту в виде ионов за время опыта, г; n – валентность иона металла (Fe^{2+}); k_2 – объем водорода, выделившегося в результате водородной деполяризации за время испытаний, cm^3 ; $V_H = 23804 cm^3$ – объем одного моля водорода при 17°C и давлении 1 bar ($cmHg$).

Из формулы видно, что необходимо определить параметр k_2 ; остальные величины известны из справочников.

Вначале эксперимента коррозия отсутствует (см. рисунок), что связано с высокой эффективностью сформировавшейся на стали защитной адсорбционной пленки.



Определение влияния синтезированных ингибиторов на потерю массы металла и количество выделенного водорода в 5н. соляной кислоте ($t = 20^\circ C$, концентрация ингибиторов 1,0 г/л).

Determination of influence of the synthesized inhibitors on mass loss of metal and quantity of isolated hydrogen in 5n. hydrochloric acid ($t = 20^\circ C$, concentration of inhibitors 1.0 g/l).

После введения второго тиокарбамидного фрагмента в молекулу ингибитора степень ингибирования возрастает, особенно, при 60°C. В целом же антикоррозионные характеристики увеличиваются, достигая 97...99%. Если через 40...60 min после начала эксперимента потери металла не наблюдается (отсутствует выделение водорода), то после указанного периода выделение водорода усиливается и коррозия активизируется вследствие разрушения защитной пленки ингибитора.

Следовательно, синтезирован эффективный класс ингибиторов кислотной коррозии в 5н. соляной кислоте [4, 5]. Высокая степень защиты металлов дает основание рекомендовать исследуемые аминотиокарбамиды для технической реализации при кислотном травлении стали. Эти ингибиторы можно использовать и для кислотной обработки нефтяных скважин с целью повышения производительности продуктивного пласта.

РЕЗЮМЕ. Вивчено новий клас органічних сполук – поліетиленполіамінотіокарбаміди, гексаметилендіамінотіокарбаміди та їх нітрилпохідні – як інгібітори корозії сталі в 5н. соляній кислоті. Високу ефективність сполук підтверджують гравіметричний і об'ємний методи. Встановлено, що впродовж 40...60 min вони ефективно захищають сталь від корозії. Далі корозія пришвидшується. З підвищенням температури середовища (40...60°C) ефективність дії інгібіторів посилюється внаслідок хемосорбції молекул сполук на поверхні сталі і формування захисної плівки.

SUMMARY. The new class of organic compounds – polyethylenepolyaminethiocarbamides, hexamethylenediaminethiocarbamides and their nitrile derivatives as inhibitors of steel corrosion in 5n in hydrochloric acid has been investigated. The high efficiency of compounds has been confirmed by gravimetric and volume methods of investigation. It has been established that inhibitors for 40...60 min. efficiently protect steel from corrosion. On the expiry of indicated period corrosion process is activated. An increase of temperature of medium (40...60°C) intensifies an effectiveness of action of inhibitors due to chemisorption of molecules of compounds on surface of steel and formation of protective film.

1. Фокин А. В., Коломиец А. Ф. Химия тиранов. – М.: Наука, 1978. – 301 с.
2. Фокин А. В., Аллахвердиев М., Коломиец А. Ф. Новое в химии тиранов // Успехи химии. – 1990. – 59, № 5. – С. 705–737.
3. Синтез и противовирусная активность пирролкарбоновых кислот их производных / Л. Н. Коробченко, Г. В. Владыко, Е. Н. Бореко и др. // Хим. фарм. журн. – 1992. – 26, № 11. – С. 57–59.
4. Джафаров В. А. Радиационно-защитные эписульфидные полимерные комплексы // Азерб. хим. журн. – 2000. – № 4. – С. 62–67.
5. Бекташи Н. Р., Джафаров В. А. Высокоэффективная эксклюзионная хроматография полифункциональных эписульфидсодержащих полимерных комплексов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2004. – 46, № 12. – С. 2028–2034.
6. Кузнецов Ю. И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов. // Защита металлов. – 2002. – 38, № 2. – С. 122–131.
7. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
8. Розенфельд И. Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1966. – 346 с.

Получено 01.08.2007