

УДК 621.765:666.892

## ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИНГИБИТОРНЫЙ ЭФФЕКТ СОЛЕЙ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРОВ

© 2000 г. В. Г. Мельников

Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти (ВНИИ НП), Москва

Поступила в редакцию 20.04.99 г.

В качестве ингибиторов коррозии в составе пластичных смазок на основе перфторполиэфиров исследовано 30 гомологических рядов их функциональных производных (ФП) на основе солей азотистых оснований. Использованы корреляционно-аналитический метод и статистическая обработка данных. Основные адсорбционные и коллоидно-химические факторы, определяющие ингибиторный эффект ФП, – это высокие критическая концентрация мицеллообразования, поверхностная активность, гидрофобность и образование хемоадсорбционных комплексов, где ФП – доноры электронов. Количественно оценены вклады десяти основных факторов строения ФП, влияющих на их ингибиторный эффект в малополярной среде (анионы карбоновой и арилсульфокислоты, электронная структура “якорного” гетероатома, активные атомы водорода NH- и OH-кислот в алифатическом и ароматическом фрагментах, алифатические радикалы, ароматический фрагмент в алкиламмониевом катионе и др.).

### ВВЕДЕНИЕ

Масла и пластичные смазки на основе перфторполиэфиров (ПФПЭ) известны своими ценными эксплуатационными свойствами [1–4], особенно в экстремальных условиях [5–8]. Их недостаточные ингибирующие свойства в морской атмосфере, при повышенной влажности и обычной температуре [9–13] можно улучшить с помощью функциональных производных (ФП) самих ПФПЭ [11, 13, 14].

Ранее [14] нами исследованы степень и особенности механизма ингибирования атмосферной коррозии стали наиболее доступными из упомянутых ФП (карбоновые кислоты, их соли, амиды и сложные эфиры, ароматические сульфокислоты и их соли и др.) в зависимости от их строения.

Цель данной работы – исследовать влияние строения ФП на основе солей азотистых оснований на степень и особенности механизма ингибирования атмосферной коррозии стали.

Существенные структурно-химической изменения, порождаемые фторированием углеводородных соединений, делают необходимыми два этапа такого исследования: качественное выявление факторов строения, значимо влияющих на ингибиторный эффект ФП, и установление соответствующих количественных соотношений, позволяющих одновременно учитывать влияние разных фрагментов ФП на различные структурные и электронные факторы, определяющие интегральный ингибиторный эффект.

### МЕТОДИКА

Поскольку пофакторное решение поставленной задачи практически невозможно, нами использован корреляционно-аналитический метод комплексного изучения многофакторной связи структура–активность, который основан на принципе линейности свободных энергий и постулатах Тафта [15, 16] и описан ранее [14].

Для повышения достоверности модели использован статистический метод обработки данных, предполагающий достаточность числа экспериментальных данных и статистических степеней свободы. Вклады 10 структурных факторов для 30 гомологических рядов – около 200 соединений (что обеспечивает наличие 20 статистических степеней свободы) – рассчитаны по единому уравнению

$$V = A_0 + \sum A_i S_i, \quad (1)$$

где  $V$  – расчетная скорость коррозии под смазкой, г/(м<sup>2</sup> сут),  $A_0$  – константа;  $S_i$  – натуральное значение отдельного дескриптора, характеризующего влияние отдельного структурного фактора на защитные свойства смазки, содержащей изучаемое соединение;  $A_i$  – вклад отдельного структурного фактора в защитные свойства смазки, г/(м<sup>2</sup> сут).

Ингибиторный эффект ФП (защитная эффективность  $Z = (1 - V_i/V_0) \times 100\%$ , где  $V_i$  и  $V_0$  – средняя скорость потери массы пластины под слоем смазки с ФП и без него, г/(м<sup>2</sup> сут)) оценивали, сопоставляя скорости коррозии стали под слоем

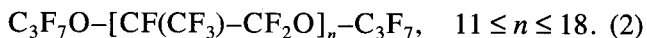
Результаты кодирования строения функциональных производных перфторполиэфиров и защитные (при 20°C) свойства смазок

Номер соединения	Наименование соединения	Дескрипторы	Скорость коррозии, $V$ , г/(м <sup>2</sup> сут)	
			расчет	эксперимент
	Без добавки	-	-	0.3833
	<u>Карбоновая кислота</u>			
1	$R_1-COO^-H$	$S_1 = 5; S_4 = 1; S_7 = 1$	0.0133	0.0133
	<u>Соли карбоновой кислоты:</u>			
2	$R_1-COO^-NH_4$ (соль аммония)	$S_1 = 5; S_{24} = 4; S_{25} = 1$	0.0023	0.0017
3	$R_1-COO^-(NH_3C_2H_5)$ (соль этиламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{29} = 2$	0.0043	0.0044
4	$R_1-COO^-(NH_3C_4H_9)$ (соль бутиламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{29} = 4$	0.0045	0.0045
5	$R_1-COO^-(NH_3C_6H_{13})$ (соль гексиламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{29} = 6$	0.0047	0.0046
6	$R_1-COO^-(NH_3C_8H_{17})$ (соль октиламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{29} = 8$	0.0049	0.0046
7	$R_1-COO^-(NH_3C_{10}H_{21})$ (соль дециламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{28} = 2; S_{29} = 10$	0.0061	0.0063
8	$R_1-COO^-(NH_3C_{12}H_{25})$ (соль додециламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{28} = 4; S_{29} = 12$	0.0073	0.0075
9	$R_1-COO^-(NH_3C_{14}H_{29})$ (соль тетрадециламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{28} = 6; S_{29} = 14$	0.0085	0.0091
10	$R_1-COO^-(NH_3C_{18}H_{37})$ (соль октадециламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{28} = 10; S_{29} = 18$	0.0109	0.0110
11	$R_1-COO^-[NH_2(C_2H_5)_2]$ (соль диэтиламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 2; S_{25} = 1; S_{29} = 2; S_{30} = 2$	0.0063	0.0067
12	$R_1-COO^-[NH(C_4H_9)_3]$ (соль трибутиламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 1; S_{25} = 1; S_{29} = 4; S_{30} = 4; S_{31} = 4$	0.0085	0.0081
13	$R_1-COO^-[NH(CH_3)_2C_{10}H_{21}]$ (соль диметилдециламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 1; S_{25} = 1; S_{28} = 2; S_{29} = 10; S_{30} = 1; S_{31} = 1$	0.0101	0.0098
14	$R_1-COO^-[NH(CH_3)_2C_{12}H_{25}]$ (соль диметилдодециламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 1; S_{25} = 1; S_{28} = 4; S_{29} = 12; S_{30} = 1; S_{31} = 1$	0.0113	0.0121
15	$R_1-COO^-(NH_3CH_2CH_2NH_2)$ (соль этилендиамина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{15} = 2; S_{16} = 1; S_{17} = 2; S_{23} = 2$	0.0003	0.0004
16	$R_1-COO^-(NH_3CH_2CH_2OH)$ (соль этаноламина)	$S_1 = 5; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{15} = 2; S_{16} = 2; S_{17} = 1; S_{23} = 2$	0.0000	0.0001
17	$R_1-COO^-(NH_3C_6H_5)$ (соль анилина)	$S_1 = 5; S_{11} = 1; S_{22} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1$	0.0027	0.0031
18	$R_1-COO^-(NH_3C_6H_4OH)$ (соль <i>o</i> -аминофенола)	$S_1 = 5; S_{11} = 1; S_{22} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{26} = 2; S_{27} = 1$	0.0007	0.0007
19	$R_1-COO^-(NH_3C_6H_4NH_2)$ (соль <i>o</i> -фенилендиамина)	$S_1 = 5; S_{11} = 1; S_{22} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{26} = 2; S_{27} = 2$	0.0532	0.0532

Таблица. (Окончание)

Номер соединения	Наименование соединения	Дескрипторы	Скорость коррозии, $V$ , г/(м <sup>2</sup> сут)	
			расчет	эксперимент
	<u>Соли бензолсульфокислоты:</u>			
20	$R_f-C_6H_4-SO_3^- (NH_3C_2H_5)$ (соль этиламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{29} = 2$	0.0035	0.0039
21	$R_f-C_6H_4-SO_3^- (NH_3C_4H_9)$ (соль бутиламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{29} = 4$	0.0037	0.0038
22	$R_f-C_6H_4-SO_3^- (NH_3C_6H_{13})$ (соль гексиламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{29} = 6$	0.0039	0.0039
23	$R_f-C_6H_4-SO_3^- (NH_3C_8H_{17})$ (соль октиламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{29} = 8$	0.0041	0.0040
24	$R_f-C_6H_4-SO_3^- (NH_3C_{10}H_{21})$ (соль дециламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{28} = 2; S_{29} = 10$	0.0053	0.0053
25	$R_f-C_6H_4-SO_3^- (NH_3C_{12}H_{25})$ (соль додециламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{28} = 4; S_{29} = 12$	0.0065	0.0068
26	$R_f-C_6H_4-SO_3^- (NH_3C_{14}H_{29})$ (соль тетрадециламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{28} = 6; S_{29} = 14$	0.0077	0.0075
27	$R_f-C_6H_4-SO_3^- (NH_3C_{18}H_{37})$ (соль октадециламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 3; S_{25} = 1; S_{28} = 10; S_{29} = 18$	0.0101	0.0110
28	$R_f-C_6H_4-SO_3^- [NH_2(C_2H_5)_2]$ (соль диэтиламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 2; S_{25} = 1; S_{29} = 2; S_{30} = 2$	0.0065	0.0093
29	$R_f-C_6H_4-SO_3^- [NH(C_4H_9)_3]$ (соль трибутиламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 1; S_{29} = 4; S_{30} = 4; S_{31} = 4$	0.0077	0.0081
30	$R_f-C_6H_4-SO_3^- [NH(CH_3)_2C_{10}H_{21}]$ (соль диметилдециламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 1; S_{25} = 1; S_{28} = 2; S_{29} = 10; S_{30} = 1; S_{31} = 1$	0.0093	0.0101
31	$R_f-C_6H_4-SO_3^- [NH(CH_3)_2C_{12}H_{25}]$ (соль диметилдодециламина)	$S_{11} = 1; S_{12} = 1; S_{24} = 1; S_{25} = 1; S_{28} = 4; S_{29} = 12; S_{30} = 1; S_{31} = 1$	0.0105	0.0103
32	$R_f-COO^- [NH(CH_3)_2CH_2C_6H_5]$ (соль диметилбензиламина и карбоновой кислоты)	$S_1 = 5; S_{11} = 1; S_{22} = 1; S_{24} = 1; S_{25} = 1; S_{29} = 1; S_{30} = 1$	0.0060	0.0063

пластичных смазок на основе ПФПЭ марки ПЭФ-180 (ТУ 6-02-1072-86) общей формулы



Средняя молекулярная масса перфторполиэфира ПЭФ-180 – около 2500, кинематическая вязкость при 20°C – от 200 до 350 мм<sup>2</sup>/с.

Поскольку структурный каркас загустителя может влиять на адсорбцию ПАВ металлом, загущающим компонентом модельных смазок служил политетрафторэтилен марки 4НТД (ТУ 6-05-041-553-78) (33%), характеризующийся очень низкой поверхностной энергией [17]. Его температура плавления находится в интервале 310–320°C, удельная поверхность – от 15 до 19 м<sup>2</sup>/г, размер частиц – от 2 до 10 мкм, молекулярная масса – от 3000 до 4000.

Концентрация изучаемого ФП в смазке всегда составляла 0.05 моль/л (3–6 мас.%). Каждый гомологический ряд представляли 5–7 соединений.

Для приготовления модельной смазки смесь всех трех компонентов два раза протирали (с целью гомогенизации) через капроновую сетку с размером ячеек 50–100 мкм.

Испытание защитных свойств состояло в месячном выдерживании пластинок (сталь 20) размером 50 × 25 × 5 мм, покрытых слоем смазки толщиной 30 мкм в 0.5 N растворе NaCl (рН 7.2) при температуре 20°C. После окончания испытания и очистки образца определяли взвешиванием среднюю скорость потери его массы по формуле

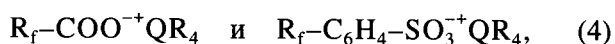
$$V = (m_0 - m_1)/S\tau, \quad (3)$$

где  $m_0$  и  $m_1$  – масса пластинки до и после испытания, г;  $S$  – площадь пластинки, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – длительность испытаний, сут.

Результат усредняли по шести параллельным определениям. Разброс экспериментальных данных находился в пределах ±5–10%.

Потенциалы коррозии ( $E_{кор}$ ) электрода (сталь 20), запрессованного в гильзу из фторопласта, под смазкой слоем 0.5 мм при температуре 50°C в 0.5 N растворе NaCl (рН 7.2) измеряли по отношению к н.в.э. с помощью электрометра с сопротивлением 10<sup>16</sup> Ом [14, 18]. Сопротивление ячейки не превышало 10<sup>13</sup> Ом. Результат усредняли по шести параллельным определениям. Разброс экспериментальных данных находился в пределах ±20 мВ.

В качестве ФП были выбраны соединения различного строения (таблица) общих формул:



где  $R_f = C_3F_7O-[CF(CF_3)-CF_2O]_s-CF(CF_3)-$ , т.е. по строению аналогично ПФПЭ марки ПЭФ-180.

Две разные полярные функциональные группы ( $COO^+QR_4$  или  $C_6H_4-SO_3^+QR_4$ ), достаточно длинный гидрофобный радикал ( $R_f$ ), переменные углеводородные фрагменты ( $R$ ) и, наконец, легкость варьирования параметров и доступность молекул делают эти соединения удобной моделью для изучения связи строение–ингибиторный эффект. Их недостатком является некоторая склонность к гидролизу, однако константа гидролиза при изменении длины органических фрагментов изменяется незначительно [19, 20].

Набор объектов исследования (таблица) удовлетворяет двум важным упрощающим ограничениям:

- 1) каждое соединение отличается от предыдущего единственным структурным фрагментом;
- 2) дополнительные гетероатомы (N, O) отличаются друг от друга строением только внешней электронной оболочки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Можно было предполагать, что ингибиторный эффект солей азотистых оснований будет определяться влиянием продуктов гидролиза (т.е. карбоновыми кислотами). Однако их заметно более высокий ингибиторный эффект (при 20°C) на фоне явно повышенного потенциала свободной коррозии при 50°C ( $E_{кор}$ ) (таблица) противоречит этой догадке (например, соль аммония (№ 2):  $Z > 99.5\%$ ,  $E_{кор} = 0.15$  В; карбоновая кислота (№ 1):  $Z > 96\%$ ,  $E_{кор} = -0.25$  В [14]). Соли азотистых оснований скорее ведут себя подобно несклонным к гидролизу литиевым, кальциевым и другим солям карбоновых кислот ( $Z > 99.5\%$ ;  $E_{кор} = 0.14 \pm 0.01$  В [14]).

В принятых условиях испытаний, зависимость скорости коррозии ( $V$ ) стали от длины радикала ( $s$ ) для всех ФП имеет минимум, причем результаты для лучших и худших гомологов различаются обычно в 1000 раз и более. Оптимум ингибиторного эффекта ( $Z_{опт}$ ) наблюдается при  $s$  от 6 до 13 ( $s_{опт}$ ). При  $s \leq 3$  большинство ФП хорошо растворимы в воде [21, 22] или недостаточно гидрофобны ( $3 < s < 6$ ). При увеличении гидрофильности и лиофобности функциональной группы положение оптимума ингибиторного эффекта ФП в гомологическом ряду ( $s_{опт}$ ) смещается в сторону увеличения  $s$ .

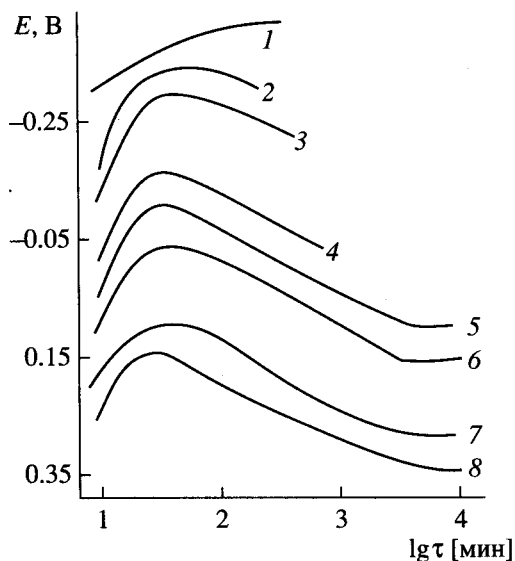
Зависимость коррозионного потенциала стали ( $E_{кор}$ ) под смазкой, содержащей 0.05 моль/л соли *o*-аминофенола (№ 18), от длины  $R_f$  (рисунок) типична для всех ФП. Высокая растворимость в воде низкомолекулярных ( $0 \leq s \leq 3.6$ ) солей препятствует образованию на поверхности стали прочной гидрофобной пленки. Уже через 8–10 ч после начала измерений потенциала сплошность слоя смазки нарушается и электролит проникает к ме-

таллу. Во всех случаях в первый час  $E_{кор}$  под ингибированной смазкой сдвигается в отрицательную область, что типично для анодных ингибиторов коррозии при невысокой степени заполнения поверхности металла [23, 24]. Наиболее силен отрицательный сдвиг в случае солей с короткими радикалами ( $s < 5$ ), имеющими меньшую критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) [14], и как следствие, пониженную поверхностную активность. В дальнейшем, независимо от длины  $R_f$ ,  $E_{кор}$  повышается, отражая постепенное увеличение заполнения поверхности. Заполнение адсорбционного слоя соли *o*-аминофенола на стали, судя по достижению стационарного  $E_{кор}$ , длится от 2 до 4 суток. Во всех случаях стационарный  $E_{кор}$  под ингибированной смазкой выше, чем под неингибированной. С увеличением  $s$  до  $s_{опт}$  стационарный  $E_{кор}$  повышается. Высший стационарный  $E_{кор} = 0.35$  В и защитный эффект солей *o*-аминофенола ( $Z = 99.8\%$ ) наблюдаются при  $s_{опт} = 6$ . При  $s > s_{опт}$ , как и у всех ФП [14],  $Z_{опт}$  и  $E_{кор}$  снижаются (рисунок), что коррелирует с повышением когезионного межмолекулярного взаимодействия ФП друг с другом и с ПФПЭ [14]. Полученные данные подтверждают, что в пределах одного гомологического ряда ингибиторная эффективность ФП при  $s < s_{опт}$  определяется их гидрофобностью и ККМ, а при  $s \geq s_{опт}$  – поверхностной активностью на межфазной границе. Корреляция  $Z$  и  $E_{кор}$  как функций  $s$  солей азотистых оснований указывает на замедление или главным образом анодной реакции.

Таким образом, ингибиторный эффект солей азотистых оснований, так же как и солей металлов [14], обусловлен адсорбцией анионов  $R_f-COO^-$  или  $R_f-C_6H_4-SO_3^-$ . Поэтому при кодировании строения солей азотистых оснований вклад аниона в скорость коррозионных потерь должен быть со знаком “-”, а суммарный вклад катиона  $(R_xNH_{4-x})^+$  – со знаком “+”.

Соли азотистых оснований (таблица) имеют ряд общих факторов химического строения, влияющих на их защитные свойства. В NH-кислотах такого типа положительный заряд либо распределен между четырьмя атомами водорода в  $NH_4^+$ , либо делокализован под действием заместителя в  $(R_xNH_{4-x})^+$  [25].

Доля водородных связей  $NH_3^+ \cdots OH$  в энергии взаимодействия с водой аммониевых катионов типа  $X-C_6H_4-NH_3^+$  и  $X-C_2H_4-NH_3^+$  составляет около 20–25%, а большая ее часть обусловлена чисто электростатической гидратацией, которая тем сильнее, чем меньше эффективный радиус катиона в ряду [26, 27]:  $X_3NH^+ < X_2NH_2^+ < XNH_3^+ <$



Влияние длины лиофильного фрагмента  $R_f$  солей *o*-аминофенола (№ 18) на коррозионный потенциал стали при 50°C: 1 – без смазки; 2 –  $s = 0$  ( $Z = 5.1\%$ ); 3 –  $s = 1$  ( $Z = 13.0\%$ ); 4 –  $s = 3.6$  ( $Z = 78.4\%$ ); 5 –  $s = 5$  ( $Z = 86.2\%$ ); 6 –  $s = 9$  ( $Z = 96.7\%$ ); 7 –  $s = 7$  ( $Z = 99.1\%$ ); 8 –  $s = 6$  ( $Z = 99.8\%$ ).

$< NH_4^+$ . Заместители X, усиливающие или ослабляющие локализацию заряда в органическом ионе, соответственно усиливают или ослабляют и его электростатическую компоненту сольватации и водородные связи [25]. Однако при кодировании строения катиона  $(R_xNH_{4-x})^+$ , ввиду сложности оценки его эффективного радиуса (в отличие от катиона металла [14]) и влияния заместителей  $R_x$  на сольватацию катиона, различиями эффективных радиусов катионов и размеров заместителей  $R_x$  на суммарную сольватацию катиона мы пренебрегли.

В случае физической адсорбции катионов аммония, в которых атом азота с четырьмя заместителями образует тетраэдр, экранирование адсорбционного центра заместителями может сильно затруднить его сближение и взаимодействие с поверхностью металла [28]. Поскольку объемный катион соли может на близком расстоянии стерически затруднять взаимодействие аниона с металлом, особенно в случае жесткого закрепления на нем, этот фактор необходимо учесть при кодировании строения солей аммония. Можно предположить, что ингибиторный эффект солей азотистых оснований, так же как и сложных эфиров алифатических спиртов [14], будет определяться, помимо прочих факторов размерами углеводородного заместителя. Поэтому влияние ароматического фрагмента на стерические факторы, влияющие на адсорбцию аниона  $R_f-COO^-$  или  $R_f-C_6H_4-SO_3^-$  и катиона  $(R_xNH_{4-x})^+$ , а также

сольватацию органических ионов было охарактеризовано дескриптором  $S_{22}$ , а такое же влияние, оказываемое метиленовым фрагментом – дескриптором  $S_{23}$ .

Связи  $-C(X)=C(N)^+$  – солей ароматических аминов (№ 18, 19) лежат в одной плоскости. Поэтому при адсорбции лиофобный фрагмент молекулы соли ароматического амина располагается на поверхности металла плоско, экранируя большую элементарную площадку, чем соль аммония или алифатического амина с тем же числом атомов углерода. При адсорбции солей аммония бензольное кольцо может образовывать с поверхностью металла  $\pi$ -комплексы, что усиливает его взаимодействие с металлом в сравнении с алифатическим фрагментом (дескриптор  $S_{11}$ ). Эти факторы должны при прочих равных условиях определять более высокие защитные свойства солей ароматических аминов по сравнению с солями алифатических аминов (таблица).

Сравнение скоростей коррозии, контролируемых соединениями близкого строения, но отличающихся второй функциональной группой (№ 18 и № 19), показывает, что соль *o*-аминофенола (№ 18) более эффективна, чем соль *o*-фенилендиамина (№ 19). Аналогичные результаты были получены ранее [14] на примере неионогенных ФП (амиды, сложные эфиры). Таким образом, в исследуемых рядах соединений, несмотря на наличие солевой группы, электронная структура гетероатома в составе ароматического фрагмента – значимый фактор, который следует отметить в системе кодирования.

В качестве значимых факторов строения солей азотистых оснований, влияющих на их ингибиторный эффект, в дополнение к выбранным и вычисленным ранее ( $S_1, S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{15}, S_{16}, S_{17}$ ) [14] были выбраны следующие факторы (дескрипторы):

$S_{22}$  – наличие ароматического фрагмента  $-C_6H_5$  или  $-C_6H_4-$ , стерически затрудняющего адсорбцию ионов;

$S_{23}$  – число метиленовых звеньев алкильного радикала в составе фрагмента  $-(CH_2)_m-X$  ( $X=OH, NH_2$ ), создающего стерические препятствия адсорбции ионов ( $S_{23} = m$ ). Этот дескриптор отличается от дескрипторов  $S_2, S_3, S_{18}$ , характеризующих тот же фактор в карбоксилподобной группе ( $S_2, S_3$ ) и в составе алифатического фрагмента типа  $CH_2CH_2OH$  ( $S_{18}$ ) [14];

$S_{24}$  – число атомов водорода фрагмента  $(R_xNH_{4-x})^+$ , способных к образованию водородных связей;

$S_{25}$  – наличие катиона  $N^+$ . Этот дескриптор несет ту же смысловую нагрузку, что и дескриптор  $S_7$ , характеризующий влияние на ингибиторный эффект электростатических сил [14]. Поэтому

вклад дескриптора  $S_{25}$ , так же как и дескриптора  $S_7$ , должен быть негативным;

$S_{26}$  – число свободных электронных пар гетероатомов (N или O), сопряженных с ароматическим фрагментом. В соединениях общей формулы  $R_f-COO^-NH_3-B-X$  ( $X = NH_2, OH$ ) катион  $(NH_3-B-X)^+$  оказывает сильное негативное влияние на адсорбционные свойства гетероатома X через систему сопряженных связей ароматического кольца ( $B = Ph$ ). Напротив, через алифатический фрагмент  $[B = -(CH_2)_n]$  этот эффект быстро затухает [29]. Поэтому вклады в ингибиторный эффект электронной пары гетероатомов в составе алифатического ( $S_{16}$ ) [14] и ароматического фрагментов ( $S_{26}$ ) будут различаться;

$S_{27}$  – число атомов водорода у “якорного” гетероатома в ароматическом фрагменте. Этот дескриптор по тем же причинам отличается от дескриптора  $S_{17}$  (число активных атомов водорода в составе алифатического фрагмента типа  $-CH_2CH_2OH$  [14];

$S_{28}$  – число атомов углерода радикала типа  $-C_mH_{2m+1}$  (в составе катиона), вызывающего снижение растворимости ФП в ПФПЭ. Наличие этого эффекта определяли в ряду гомологов:  $S_{28} = m - m_1$ , где  $m_1$  – число атомов углерода, при котором наблюдается минимальная скорость коррозионных потерь ФП;

$S_{29}, S_{30}$  и  $S_{31}$  – число атомов углерода соответственно первого, второго и третьего (условно) радикала типа  $-C_mH_{2m+1}$  в составе катиона, стерически затрудняющего адсорбцию ионов ( $S_{29}, S_{30}, S_{31} = m$ ).

Результаты кодирования строения ФП и защитные (при 20°C) свойства смазок, содержащих 0.05 моль/л ФП ПФПЭ, приведены в таблице.

Все выбранные для исследования ФП (№ 2–31) и дескрипторы ( $S_1, S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{15}, S_{16}, S_{17}$  [14] и  $S_{22}-S_{31}$ ), характеризующие влияние их структурных факторов на ингибиторный эффект, были использованы для построения следующей модели:

$$\begin{aligned}
 V = & 0.795 - 0.1923S_1 + 0.02S_4 - 0.088S_5 + \\
 & + 0.1597S_7 - 0.335S_{11} - 0.6273S_{12} - \\
 & - 0.01197S_{15} - 0.1077S_{16} - 0.0249S_{17} + \\
 & + 0.3328S_{22} + 0.08878S_{23} - 0.002S_{24} + \\
 & + 0.1766S_{25} - 0.01829S_{26} + 0.0342S_{27} + \\
 & + 0.0005S_{28} + 0.0001S_{29} + 0.00001S_{30} \quad (S_{31} = 0).
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Полученные в результате расчета (5) вклады факторов строения со знаком “–” улучшают защитные свойства смазок по сравнению со смазкой без добавки ФП, а вклады со знаком “+” вно-

сят коррозионность. Как следует из таблицы, математическая модель (5) хорошо описывает связь строения с ингибиторным эффектом различных ФП ( $r = 0.9976$ ). Важно отметить, что знаки вкладов структурных факторов оказались в полном соответствии с их функциональной ролью в механизме защитного действия ФП.

Анализ этого уравнения (5) показывает, что влияние электронной структуры "якорного" гетероатома в алифатическом фрагменте ( $A_{16} = -0.1077$ ) значительно выше, чем в ароматическом ( $A_{26} = -0.01829$ ), что, безусловно, связано с резонансной стабилизацией, возникающей при взаимодействии неподеленной пары электронов гетероатома с  $\pi$ -орбиталями ароматического кольца. Аналогичные результаты получены для вклада атомов водорода в ароматическом ( $A_{27} = +0.0342$ ) и в алифатическом ( $A_{17} = -0.0249$ ) фрагментах, что обусловлено влиянием тех же факторов.

Способность ароматического фрагмента к блокированию активных участков поверхности металла ( $A_{11} = -0.335$ ) значительно выше, чем у метиленового фрагмента ( $A_{15} = -0.01197$ ), поскольку первый, в отличие от второго, имеет большие размеры и способен к образованию  $\pi$ -комплексов с поверхностью металла.

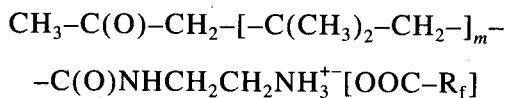
Ингибиторный эффект зависит не только от наличия в молекуле определенного набора структурных фрагментов, но и от особенностей их расположения в молекуле. Так, у неионогенных соединений общей формулы  $R_f-COO-(CH_2)_n-X$  (где X — функциональная группа), ингибиторный эффект выше, чем у соединений общей формулы  $R_f-COO-(CH_2)_n-X-C_mH_{2m+1}$  [14], в которых адсорбции гетероатома X стерически препятствует фрагмент  $-C_mH_{2m+1}$ . В то же время у солей азотистых оснований № 3–14 и 20–31 стерические факторы проявляются в ослабленной форме. Это определяется, на наш взгляд, во-первых, отсутствием жесткой пространственной ориентации фрагмента  $-C_mH_{2m+1}$  по отношению к аниону (что характерно для ионной связи) и, во-вторых, невозможность адсорбции алифатического фрагмента  $-C_mH_{2m+1}$ , находящегося в составе катиона.

Последнее подтверждается тем, что у соединений типа  $R_f-COO^+[NH_3(CH_2)_mX]$ , где X =  $-NH_2$ ,  $-OH$ , (№ 15, 16), т.е. алкильный радикал которых может закрепляться на поверхности металла посредством электронодонорной группы, или у соединения № 17, у которого эта функция принадлежит  $\pi$ -электронному взаимодействию ароматического фрагмента, а также у солей типа  $R_f-COO^+[NH_3(C_6H_4)X]$  (№ 18, 19), сочетающих оба эффекта, ингибиторный эффект при прочих равных условиях слабее. И стерические помехи адсорбции аниона  $R_f-COO^-$ , и влияние на его гид-

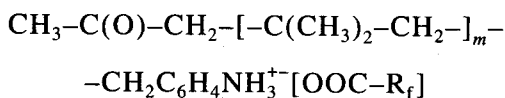
ратируемость, демонстрируемые ароматическим фрагментом ( $A_{22} = +0.3328$ ) значительно выше собственных метиленовому фрагменту ( $A_{23} = +0.08878$ ) ввиду меньших размеров последнего и отсутствия у него способности к образованию  $\pi$ -комплексов. Мало того, заметные стерические затруднения ( $A_{23} = +0.08878$ ) создает лишь тот углеводородный фрагмент  $-(CH_2)_m-$ , который имеет способный к адсорбции гетероатом (№ 15, 16). При отсутствии такового (№ 3–14 и 20–31) стерические помехи карбоксил-иона минимальны ( $A_{29} = +0.0001$ ). Еще слабее действует второй ( $A_{30} = +0.00001$ ) и, особенно, третий ( $A_{31} = 0$ ) алифатический фрагменты.

Ранее показано [14], что массивный алифатический фрагмент  $-C_mH_{2m+1}$  у сложных эфиров  $R_f-C(O)O-C_mH_{2m+1}$  и амидов  $R_f-C(O)NH-C_mH_{2m+1}$  ( $3 \leq m \leq 9$ ) в результате адгезионно-когезионного взаимодействия "вытесняется" на металл разностью поверхностной энергии углеводородных и фторированных фрагментов ПФПЭ, что приводит к блокированию активных центров поверхности ( $A_{19} = -0.031$ ) и несколько увеличивает ингибиторный эффект. Адсорбции алифатического радикала способствует тот факт, что он обладает слабыми донорными свойствами. Однако, как показало моделирование (5), у алифатического радикала, находящегося в составе катиона типа  $(NH_3C_mH_{2m+1})^+$ , адсорбционные свойства практически отсутствуют.

Более массивные лиофобные радикалы  $-C_mH_{2m+1}$  солей азотистых оснований ( $18 > m > 8$ ) даже снижают ингибиторный эффект. Это теоретически возможно в результате снижения растворимости и увеличения ККМ ФП в перфторполиэфире ( $A_{28} = +0.0005$ ). Такой механизм, по-видимому, является общим для любых ФП, имеющих длинные лиофобные радикалы любой природы. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении размеров лиофобного радикала  $C_mH_{2m+1}$  ( $m \geq 18$ ) следует ожидать отклонения от линейности вкладов дескриптора  $S_{28}$ . Так, синтезированные нами ФП (не вошедшие в матрицу планирования) общих формул:



( $m = 45.5$ ) и



( $m = 45.5$ ) с общей молекулярной массой около 5000, не растворимые в ПФПЭ благодаря очень большому лиофобному фрагменту, показали полное отсутствие ингибиторного эффекта.

Исходя из полученных результатов можно заключить, что основными структурными фрагментами, обуславливающими высокий ингибиторный эффект солей азотистых оснований, являются анионы карбоновой ( $R_f\text{-COO}^-$ ) и арилсульфокислоты ( $R_f\text{-Ar-SO}_3^-$ ), т.е. основания Льюиса, способные к адсорбции на анодных участках металлической поверхности (центрах Льюиса). Катион ( $R_x\text{NH}_{4-x}$ )<sup>+</sup> вносит в ингибиторный эффект значительный отрицательный вклад ( $A_{25} = +0.1766$ ), сопоставимый по величине со вкладом металлического катиона ( $A_7 = +0.1597$ ). Вклады атомов водорода этого фрагмента ( $A_{24} = -0.002$ ) по сравнению с вкладами других структурных факторов невелики. Основным структурным фактором, значительно влияющим на ингибиторный эффект алкилзамещенных солей аммония по сравнению с солями металлов, является стерический, обусловленный ароматическим кольцом или алифатическим фрагментом, содержащим гетероатом.

С целью оценить предсказательную способность полученной модели были сопоставлены расчетные и экспериментально найденные скорости коррозии под слоем смазки, содержащей соль диметилбензиламина и карбоновой кислоты (таблица, № 32), не вошедшей в матрицу планирования. Эта соль содержит фрагмент  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5-$ , строение которого не описывается принятой системой дескрипторов, но который можно с некоторым приближением охарактеризовать дескриптором  $S_{11}$  (число ароматических фрагментов  $-\text{C}_6\text{H}_5$  или  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ , способных к блокированию активных участков поверхности металла путем образования  $\pi$ -комплексов [14]) и дескриптором  $S_{22}$  (таблица). Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных указывает на достаточную адекватность предложенной модели.

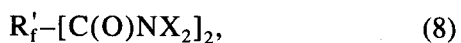
Следует отметить, что усложнение строения ионогенных ФП типа



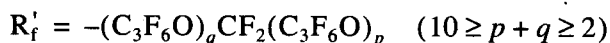
посредством введения второй терминальной ионогенной функциональной группы, приводящего к соединениям общей формулы



где  $X = \text{H}, \text{Li}, (\text{NH}_{4-x}\text{R}_x)^+$ , или неионогенных ФП, например



где  $X = \text{H}, \text{R};$



приводит не к увеличению, а к значительному (вдвое и более) снижению ингибиторного эффекта. Подобные бифункциональные соединения

((7) и (8)) благодаря наличию высокогибкого фрагмента  $-R_f'$  – способны при адсорбции на металле принимать конфигурацию “подковы” (функциональные группы адсорбируются на металле, а фрагмент  $-R_f'$  – направлен в ПФПЭ). Такое положение бифункционального соединения приводит к резкому снижению его поверхностной активности в результате уменьшения более чем наполовину эффективной длины фрагмента  $-R_f'$  – по сравнению с монофункциональным соединением, содержащим фрагмент  $-R_f$  (6). При этом для соединений типа (7) и (8) затрудняются также плотная упаковка молекул и образование компактного гидрофобного слоя на металле, свойственные монофункциональным соединениям.

Резюмируя, можно отметить, что предложенная здесь и ранее [14] система дескрипторов ( $S_1 - S_{31}$ ) с использованием линейного уравнения типа (1) достаточна как для понимания механизма влияния основных структурных фрагментов на ингибиторный эффект довольно широкого круга ФП (70 гомологических рядов), так и для предсказания ингибиторного эффекта других соединений близкого строения.

## ВЫВОДЫ

1. Моделируя связь строение–ингибиторный эффект применительно к пластичным перфторполиэфирным смазкам, автор исследовал в них в качестве противокоррозионных присадок 30 функциональных производных (ФП) перфторполиэфиров различного строения.

2. Показаны линейность и аддитивность вкладов изученных факторов химического строения в ингибиторный эффект ФП.

3. Установлены наиболее важные адсорбционные и коллоидно-химические факторы, определяющие ингибиторный эффект ФП (высокие ККМ, поверхностная активность, гидрофобность и возможность образования адсорбционно-хемосорбционных комплексов, в которых ФП является донором электронной плотности).

4. Установлены следующие основные факты влияния строения ФП на их ингибиторный эффект в малополярной среде:

основными структурными фрагментами, обуславливающими высокий ингибиторный эффект солей азотистых оснований, являются анионы карбоновой и арилсульфокислоты;

аммониевый катион (так же, как катион металла), независимо от строения, снижает ингибиторный эффект;

электронная структура “якорного” гетероатома в алифатическом фрагменте значительно



сильнее влияет на ингибиторный эффект, чем в ароматическом фрагменте;

вклады атомов водорода NH- и OH-кислот в ароматическом фрагменте снижают, а в алифатическом повышают ингибиторный эффект;

алифатические радикалы в составе алкиламмониевого катиона (в отличие от алифатических радикалов замещенных амидов и сложных эфиров) практически не создают стерических затруднений адсорбции и не участвуют в блокировании активных центров поверхности металла;

ароматический фрагмент, создавая сильные стерические помехи адсорбции ионов, одновременно хорошо блокирует поверхность металла посредством образования  $\pi$ -комплексов;

массивные ( $>C_8$ ) алифатические радикалы в составе катиона  $(R_xNH_{4-x})^+$  ухудшают ингибиторный эффект, снижая растворимость и ККМ ФП в перфторполиэфире.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gumprecht W.H.* // ASLE Trans. 1966, V. 9. № 1. P. 24.
2. *Snyder C.E., Dolle R.E.* // ASLE Trans. 1976. V. 19. № 3. P. 171.
3. *Sianesi D., Zamboni V., Fontanelli R., Binaghi M.* // Wear. 1971. V. 18. № 2. P. 85.
4. *Snyder C.E., Tamborski Christ, Harsh Gopal* // Lubr. Eng. 1979. V. 35. № 8. P. 451.
5. *Мельников В.Г., Попкова Т.В., Капустина Л.Б. и др.* // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 4. С. 36.
6. *Мельников В.Г., Бакалейников М.Б., Попкова Т.В. и др.* // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 8. С. 36.
7. *Мельников В.Г., Попкова Т.В., Бакалейников М.Б. и др.* // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 8. С. 36.
8. *Мельников В.Г., Попкова Т.В., Бакалейников М.Б. и др.* // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 11. С. 34.
9. *Cosmacini E., Veronesi V.* // Wear. 1986. V. 108. № 3. P. 269.
10. *Snyder C.E., Gschwender L.J.R.* // Lubr. Eng. 1980. V. 36. № 8. P. 458.
11. *Christian J.B., Tamborski C.* // Lubr. Eng. 1980. V. 36. № 11. P. 639.
12. *Messina J.* // Lubr. Eng. 1973. V. 29. № 10. P. 449.
13. *Melnikov V.G., Nazarov V.I., Khots M.S. et al.* // Corrosion. 1992. V. 48. № 10. P. 846.
14. *Мельников В.Г.* // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 5. С. 536.
15. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
16. *Григорьев В.П., Экилик В.В.* Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1978. 184 с.
17. Соединения фтора: синтез и применение / Пер. с яп. под ред Исикавы Н. М.: Мир, 1990. 407 с.
18. *Мельников В.Г., Островская Т.К.* // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 1. С. 121.
19. *Rao C.N.R., Katataraghavan V.R.* // Canad J. Chem. 1961. V. 39. № 9. P. 1757.
20. *Ягупольский Л.М., Ильченко Л.Я., Кондратенко Н.В.* // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 1. С. 64.
21. *Кэйдзо Огино* // Юкагаку. 1983. Т. 32. № 2. С. 96.
22. *Щиц Л.А., Дихтиевская Л.В., Круковский С.П. и др.* // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 6. С. 1130.
23. *Михайлов А.А., Стрекалов П.В., Тимашев С.Ф. и др.* // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 3. С. 381.
24. *Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И.* Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
25. *Дюмаев К.М., Королев Б.А.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 11. С. 2065.
26. *Aue D.H., Webb H.M., Bowers M.T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 1. P. 318.
27. *Королев Б.А.* // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 10. С. 2366.
28. *Ледовских В.М.* // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 4. С. 629.
29. *Верещагин А.Н.* Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.