СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ МЕТИЛЕНЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА И ДИМОРФОЛИНФЕНИЛМЕТАНА

¹РЕШЕТНИКОВ С. М., ²КАНУННИКОВА О. М., ²АКСЕНОВА В. В., ²СУСЛОВ А. А.,
²ЛАДЬЯНОВ В. И., ¹БОРИСОВА Е. М.

¹ Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

² Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426034, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Исследовано влияние механоактивации в шаровой планетарной мельнице на состав и структуру аминов - метиленициклогексиламина и диморфолинфенилметана. Определены параметры решетки и размеры кристаллитов исходных и механоактивированных веществ. Выявлено, что механоактивация метиленициклогексиламина и диморфолинфенилметана приводит к деструкции структурных составляющих с одинарными межатомными связями С-С и С-N и протонированию атомов азота. Эти процессы происходят в тонких поверхностных слоях частиц порошков метиленициклогексиламина и диморфолинфенилметана и не проявляются в рентгеновских дифрактограммах и ИК-спектрах, однако приводят к изменениям УФ-спектров, электропроводности, коэффициентов преломления и величины рН водно-спиртовых растворов метиленициклогексиламина и диморфолинфенилметана. Относительное количество протонированных молекул, оцененное из величин ΔpH , составляет порядка $10^{-3} \div 10^{-4} \%$. Рассчитаны гидрофобности исходных веществ и продуктов механоактивации. Определены зарядовые состояния атомов азота и кислорода аминов. Реакционная способность аминов была исследована на примере электрохимического поведения железа в нейтральных средах с добавками исходных и механоактивированных аминов. Установлено, что изменение состава аминов и природы адсорбционных центров приводит к изменению характера влияния на параметры анодного тока растворения железа исходных и механоактивированных аминов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: амины, метиленициклогексиламин, диморфолинфенилметан, механоактивация, протонирование, растворы, коррозия, УФ-спектроскопия, рентгеновская дифракция.

ВВЕДЕНИЕ

Механическая обработка органических веществ в высокоэнергетичных диспергирующих устройствах приводит не только к измельчению, но также к разупорядочению, аморфизации, полиморфным переходам кристаллических решеток, конформационным превращениям в составляющих решетки молекулах. В зависимости от вида превращения и доли измененного вещества изменяются его физико-химические свойства [1]. Ингибирующие свойства органических веществ по отношению к металлам определяются электронной плотностью на гетероатомах в молекуле, ответственных за образование адсорбционного слоя, гидрофобности, зависящей от природы функциональных групп и молекулярной структуры, размера молекулы. Механоактивация может привести к изменению каждой из этих характеристик и, таким образом, как улучшить, так и ухудшить реакционные свойства вещества по отношению к металлам в различных средах.

Циклогексиламин и морфолин, а также их производные используются в качестве ингибиторов атмосферной и кислотной коррозии металлов [2 – 4]. Для моделирования атмосферной коррозии проводят исследования влияния паров агрессивных растворов на металлическую поверхность или коррозионные испытания в хлоридно-сульфатных или боратных средах, которые имеют рН около 7. Кислотную коррозию металлов проводят в растворах кислот разной природы [5, 6].

Морфолин действует как акцептор протона в кислотной среде, формирует металлоорганический слой с ионами металла, таким образом, блокируя коррозию [7 – 9]. Рассчитанная энергия Гиббса свидетельствует о физической адсорбции морфолина на металлической поверхности [8]. Скорость коррозии стали в растворах серной и фосфорной кислот в присутствии морфолина уменьшается с ростом концентрации ингибитора, т.е. с увеличением площади адсорбированного слоя ингибитора.

В [9, 10] проведено сравнительное исследование ингибиторных свойств морфолина и циклогексиламина. Ингибирование коррозии металлов проводили методами испарения ингибиторов в недиссоциированной молекулярной форме и последующей адсорбции паров ингибиторов на поверхности металла. Коррозия металлической поверхности проводилась в атмосфере солевого тумана (NaCl). Установлено, что эффективность адсорбции циклогексиламином выше, чем морфолина.

Целью данной работы явилось исследование влияния механоактивации на площадь молекул, зарядовое состояние гетероатомов и гидрофобности на реакционную способность по отношению к стали молекул метилциклогексиламина и диморфолинметана в результате механоактивации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

метиленциклогексиламин

диморфолинфенилметан

Объектами исследования являлись соединения на основе бензотриазола (БТА), содержащие также морфолин (М), циклогексиламин (ЦГА) и бензольное кольцо (Б).

Механоактивация проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2. Скорость вращения барабанов мельницы в условиях эксперимента составляла 600 об/мин.

Кристаллическая структура образцов аминов исследована методом рентгеновской дифракции на спектрометре D8 Advance (Bruker AXS) в геометрии параллельного CuK α пучка. Зеркало Гёбеля 2-го поколения (PGM2) на первичном пучке, горизонтальная щель соллера 0,12 град и полупроводниковый Si(Li) детектор на вторичном. Съёмку проводили по методу переменной скорости сканирования (VCT) в варианте Shankland: время экспозиции возрастало с увеличением угла 2θ .

УФ-спектры растворов исходных и механоактивированных аминов получали с помощью двухлучевого спектрофотометра Lambda 650 (PerkinElmer). Спектры поглощения регистрировали в кварцевой кювете толщиной 10мм при комнатной температуре.

РФЭС спектры возбуждали MgK α -излучением на спектрометре ЭС-2401. Величина pH растворов аминов измерялась на pH-метре АНИОН 4100. Электропроводность измерена с помощью кондуктометра

Константы гидрофобности $\lg P$ (π -константы Ханша) рассчитаны по методу К. Ханша [12] на основании данных по рх фрагментов с учетом общих констант фрагментов и геометрических факторов. В расчетах использовались следующие значения констант фрагментов: $f_{CH_3} = 0,87$; $f_{CH_2}^{цикл} = 0,63$; $f_{CH_2}^{кольцо} = 0,66$; $f_{CH} = 0,43$; $f_{NH_2} = -1,54$; $f_{NH} = -2,15$; $f_{O} = -2,18$; $f_{N=} = -1,82$ и геометрических факторов F , характеризующих связи: $F^{кольцо} = -0,12$; $F^{изолированная} = -0,09$; $F^{амин} = -0,55$; $F = -0,42$, а также факторы близости гетероатомов в цепи (или кольце).

Оценка заряда на атомах азота проведена Федоровой Н.С. [12] по методу CNDO/2 без оптимизации по заряду с использованием стандартных углов и длин связей.

В качестве объекта коррозии выбрана сталь Ст 08. Коррозия проводилась в хлоридно-сульфатной (NaCl + Na₂SO₄, pH = 6,0) и боратной (Na₂B₄O₇ + H₃BO₃, pH 6,6) средах.

Электрохимические исследования влияния аминов на коррозионное поведение карбонильного железа проводились на потенциостате «ПИ-50-1.1» с цифровой приставкой «E14-140 Lcard». Перед съёмкой электрод поляризовали в течение 500 °С при -0,7 В. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Все потенциалы приведены относительно хлорид-серебряного электрода.

Степень ингибиторной защиты рассчитывалась для потенциала -0,45 мВ по формуле: $z = (i_f - i_{ing})/i_f$, где i_f – ток коррозии в коррозионной среде без добавления аминов; i_{ing} – ток коррозии в коррозионной среде с добавлением аминов (0,4 г/л в составе этанольно-бутанольной смеси). Эффективность ингибирующего действия аминов рассчитывалась также для потенциала -0,45 мВ по формуле: $\gamma = i_f/i_{ing}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии частицы порошков аминов микронных размеров (3 – 5 мкм) имеют камневидную форму. Анализ методом атомной силовой микроскопии показал, что после механоактивации 2 ч размеры частиц уменьшаются до 150 – 250 нм.

На рис. 1 и рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы исходных и механоактивированных диморфолинфенилметана и метиленициклогексиламина. Механоактивация не изменяет тип кристаллической решетки.

Рис. 1. Рентгенограммы образцов диморфолинфенилметана:
1 – исходный; 2 – после 2 часов МА

Рис. 2. Рентгенограммы образцов метиленициклогексиламина:
1 – исходный; 2 – после 2 часов МА

Структурной группой диморфолинфенилметана является P21/c с параметрами: $a = 14,0000 \pm 0,0058 \text{ \AA}$; $b = 15,1593 \pm 0,0059 \text{ \AA}$; $c = 9,5005 \pm 0,0022 \text{ \AA}$; $\beta = 101,3854 \pm 0,0357^\circ$. При механоактивации наблюдается уменьшение интенсивности и их смещение в меньшую область углов 2θ . При этом пространственная группа сохраняется, но происходит уменьшение всех параметров решетки (табл. 1).

Таблица 1

Размеры кристаллитов и уровень микроискажений диморфолинфенилметана

Образец	ОКР, нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}, \%$
Исходный	$94,5 \pm 7,9$	$1,1 \pm 0,03$
МА	$68,4 \pm 6,3$	$0,99 \pm 0,02$

Структурной группой метиленциклогексиламин является P21/c с параметрами: $a = 19,3183 \pm 0,0021 \text{ \AA}$; $b = 5,4218 \pm 0,0007 \text{ \AA}$; $c = 19,7277 \pm 0,0030 \text{ \AA}$; $\beta = 93,1012 \pm 0,0118^\circ$. При механоактивации наблюдается уменьшение интенсивности и сдвиг пиков в малоугловой области, в то время как в области углов 2θ больше 20° рентгенограммы практически идентичны как по положению пиков, так и по их интенсивности. При этом пространственная группа сохраняется, а все параметры решетки увеличиваются (табл. 2).

Таблица 2

Размеры кристаллитов и уровень микроискажений метиленциклогексиламина

Образец	ОКР, нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}, \%$
Исходный	$110,2 \pm 5,3$	$1,66 \pm 0,03$
МА	$111,1 \pm 6,3$	$1,82 \pm 0,03$

Размеры кристаллитов диморфолинфенилметана в результате механоактивации уменьшаются $\sim$ на 30 %, в то время как в порошке метиленциклогексиламина размеры кристаллитов практически не изменяются. Уровень микроискажений не изменяется в порошках диморфолинфенилметана, но возрастает в порошках метиленциклогексиламина.

В РФЭС C1s и O1s спектрах основной вклад дают атомы углерода и кислорода адсорбированных на поверхности частиц слоев. В спектрах O1s доминирует вклад адсорбированной воды (533,0 – 534,0 эВ). При механоактивации соединения адсорбированных слоев также претерпевают изменения, которые не связаны с изменениями компонентов аминов. Поэтому C1s и O1s не анализировались. В N1s спектрах исходных аминов доминирует составляющая с энергией связи ($398,4 \pm 0,2$) эВ, соответствующая $-N=$ [13]. Протонирование азота приводит к смещению линии N1s в сторону меньших энергий связи – 398,0 – 400,0 эВ [14]. Относительная интенсивность составляющей с энергией связи ($399,5 \pm 0,2$) эВ от протонированных атомов азота [13] составляет 8 % в спектре метиленциклогексиламина. В спектре диморфолинфенилметана эта компонента отсутствует. После механоактивации относительная интенсивность компоненты протонированного азота увеличивается до 7 % в спектре диморфолинфенилметана и до 18 % в спектре метиленциклогексиламина.

Расчеты по методу CNDO/2 (проведены к.х.н. Федоровой Н.С.) [12] свидетельствуют об увеличении отрицательного заряда на атоме азота в результате протонирования на $\sim 6 \%$: атом азота в молекуле исходного метиленциклогексиламина имеет заряд -1,14, после протонирования увеличивается до -1,212. Источником протонов может быть вода, адсорбированная на поверхности частиц порошков, либо водород, полученный в результате деструкции циклогексанового кольца. Для оценки устойчивости углеводородного кольца мы провели механоактивацию циклогексана при тех же режимах, что и механоактивацию исследуемых порошков. В результате наблюдалось незначительное разрушение циклической структуры с образованием линейных и разветвленных предельных и непредельных

углеводородов. Такая деструкция приводит к образованию газообразных низкомолекулярных углеводородов и водорода. Однако следует отметить, что энергия связи С-Н в предельных углеводородах выше, чем энергия связей С-С и С-N: 414 кДж/моль, 339 кДж/моль и 305 кДж/моль, соответственно. Поэтому можно предположить, что при механоактивации метиленициклогексиламина происходит отщепление и разрушение циклогексанового кольца и протонирование азота. При этом площадь азотсодержащего соединения, которое может адсорбироваться на металлической поверхности и выступать в качестве ингибитора, существенно уменьшится.

Гидрофобность молекулы исходного метиленициклогексиламина равна (+1,21). Гидрофобность образовавшихся после механоактивации $\text{NH}=\text{CH}_2$ составляет (-0,44), циклогексанового кольца – (+3,28), а алифатического углеводорода, образовавшегося в случае деструкции кольца – (+3,73). В молекуле диморфолинфенилметана самыми низкоэнергетичными связями являются С-С, С-N и С-O (360 кДж/моль). Поэтому протонирование азота может сопровождаться, в первую очередь, отщеплением морфолинового кольца по С-N связи и образованием молекулы морфолина. Возможно также разрушение С-N связи в морфолиновом кольце с образованием нециклической структуры. В результате в формировании адсорбционного слоя на металлической поверхности будут участвовать морфолин и нециклические структуры с двумя якорными атомами – кислородом и протонированным азотом с рассчитанными зарядами -1,231 и -1,212, соответственно. Площадь адсорбированных молекул существенно уменьшится по сравнению с площадью исходной молекулы диморфолинфенилметана. Гидрофобность исходного диморфолинфенилметана равна (+1,9). Гидрофобность возможных продуктов деструкции равна (-1,36) для морфолинового кольца, (+2,7) – для фрагмента с бензольным кольцом.

На рис. 3 представлены УФ-спектры растворов диморфолинфенилметана в н-гексане. Полосы при ~ 200 и ~ 240 нм обусловлены переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ электронов ароматической системы бензольного кольца. Поглощение морфолинового кольца, связанное с $n \rightarrow \sigma^*$ переходами электронов неподеленных пар атомов N и O, дает вклад в поглощение при ~ 200 нм. После механоактивации в спектре наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности сигнала $n \rightarrow \sigma^*$ переходов, связанное с разрушением морфолинового кольца.

Рис. 3. УФ-спектры растворов диморфолинфенилметана в н-гексане.
Исходный (а): 1 – 0,0204, 2 – 0,0136, 3 – 0,0081, 4 – 0,0009 вес.%;
после МА (б): 1 – 0,0203, 2 – 0,0135, 3 – 0,0081, 4 – 0,0009 вес.%

УФ-спектры растворов метиленициклогексиламина в н-гексане приведены на рис. 4. В спектре раствора исходного метиленициклогексиламина наблюдается интенсивный пик при ~ 240 нм, соответствующий $n \rightarrow \pi^*$ переходу. С уменьшением концентрации метиленициклогексиламина интенсивность этого пика уменьшается практически до полного исчезновения. В растворе механоактивированного метиленициклогексиламина этот пик, наоборот, отсутствует в более концентрированных растворах и появляется в разбавленных.

Возможная причина наблюдаемых эффектов – формирование ассоциатов. В исходном образце в условиях неполярного растворителя ассоциаты не образуются. При этом интенсивность $n \rightarrow \pi$ перехода уменьшается с уменьшением концентрации. Механоактивация ведет к частичному разрушению молекул циклогексиламина и образованию ассоциатов. Образование межмолекулярной водородной связи приводит к гипсохромному сдвигу полосы $n \rightarrow \pi^*$ перехода вследствие понижения энергии основного состояния и повышения энергии возбужденного. Батохромный сдвиг полосы при уменьшении концентрации вызван разрушением ассоциатов.

Рис. 4. УФ-спектры растворов метиленициклогексиламин в н-гексане.

Исходный (а): 1 – 0,0131, 2 – 0,0098, 3 – 0,0052, 4 – 0,0006 вес.%;

после МА (б): 1 – 0,0203, 2 – 0,0101, 3 – 0,0050, 4 – 0,0006 вес.%

В полярном растворителе (водно-спиртовая смесь 1:1) (рис. 5) полоса $n \rightarrow \pi^*$ перехода сдвигается в коротковолновую область вследствие образования водородных связей метиленициклогексиламина с растворителем.

Рис. 5. УФ-спектры растворов метиленициклогексиламин в водно-спиртовой смеси (1:1) (0,2 вес.%): исходного (1) и после МА (2)

Изменение состава и структуры диморфолинфенилметана и метиленициклогексиламина проявляется в изменении величин pH, электропроводности и коэффициентов преломления боратных и хлоридно-сульфатных водных растворов (табл. 3).

Различие pH составляет: в хлоридно-сульфатной среде 0,4 и 1,5 для метиленициклогексиламина и диморфолинфенилметана, соответственно; 0,5 и 2,5 в боратной среде для метиленициклогексиламина и диморфолинфенилметана, соответственно. Оцененные из ΔpH доли деструктурировавших молекул составляют порядка 10^{-4} % для метиленициклогексиламина и 10^{-3} % для диморфолинфенилметана.

Таблица 3

Показатель преломления и электропроводность растворов аминов (0,2 вес.%)

Образец		Раствор	Показатель преломления	Электропроводность, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	pH
Метиленицикло-гексиламин	исходный	водно-спиртовый	1,606	142,7	7,22
		боратный	1,609	197,7	7,41
		хлоридно-сульфатный	1,607	443,8	7,78
	МА	водно-спиртовый	1,603	93,8	7,07
		боратный	1,605	137,5	7,37
Диморфолин-фенилметан	исходный	водно-спиртовый	1,343	80,0	7,71
		боратный	1,343	102,2	7,04
		хлоридно-сульфатный	1,345	137,6	6,87
	МА	водно-спиртовый	1,338	123,7	5,76
		боратный	1,335	120,8	4,25
		хлоридно-сульфатный	1,334	138,7	5,16

Сравнение показателей преломления органических веществ разной структуры показывает, что при одинаковом количестве атомов в молекулах веществ показатель преломления уменьшается при раскрытии цикла на $\sim 4-5$ %, а при переходе от сопряженных двойных связей к простым одинарным – на $\sim 7-10$ % [15]. Анализ коэффициентов преломления в данной работе являлся косвенным подтверждением структурно-химических превращений молекул метиленициклогексиламина и диморфолинфенилметана при механоактивации.

Показатель преломления смеси органических соединений является аддитивной функцией ее состава.

Незначительное уменьшение показателей преломления растворов механоактивированного метиленициклогексиламина по сравнению с растворами исходного метиленициклогексиламина связано с раскрытием шестичленного углеводородного цикла и образованием линейных или разветвленных углеводородов.

Доля деструктурированных в результате механоактивации молекул диморфолинфенилметана больше, чем метиленициклогексиламина ($\sim 10^{-3}$ % и $\sim 10^{-4}$ %, соответственно), поэтому различие коэффициентов преломления растворов исходного и механоактивированного диморфолинфенилметана больше, чем растворов метиленициклогексиламина. Уменьшение коэффициентов преломления связано с отщеплением и раскрытием морфолиновых циклов.

Более высокая электропроводность растворов механоактивированного диморфолинфенилметана по сравнению с растворами исходного обусловлена повышением отрицательного заряда. В растворах механоактивированного метиленициклогексиламина в результате раскрытия циклогексанового кольца появляются углеводородные молекулы с концевыми CH_3 -группами, имеющими положительный заряд и понижающими электропроводность раствора.

Потенциодинамические поляризационные кривые карбонильного железа в боратно-буферном и хлоридно-сульфатном растворах с добавлением исходных и механоактивированных аминов приведены на рис. 6 и рис. 7. Количественные характеристики электрохимического поведения карбонильного железа в разных коррозионных средах с добавками исходных и механоактивированных диморфолинфенилметана и метилениклогексиламина приведены в табл. 4 и 5.

Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые карбонильного железа в среде боратно-буферного раствора: 1 – метилениклогексилламин в исходном состоянии; 2 – метилениклогексилламин механоактивированный; 3 – диморфолинфенилметан в исходном состоянии; 4 – диморфолинфенилметан механоактивированный

Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые карбонильного железа в хлоридно-сульфатном растворе: 1 – метилениклогексилламин в исходном состоянии; 2 – метилениклогексилламин механоактивированный; 3 – диморфолинфенилметан в исходном состоянии; 4 – диморфолинфенилметан механоактивированный

Полученные кривые свидетельствуют о том, что амины как в исходном, так и в механоактивированном состоянии понижают анодный ток. Это означает, что амины адсорбируются на поверхности железа и замедляют течение анодного процесса. В то же время после механоактивации их поведение заметно изменяется.

В среде боратно-буферного раствора добавление механоактивированного метиленциклогексиламина (рис. 6, кривые 1, 2) приводит к более эффективному торможению анодного процесса, чем добавление исходного амина. Механоактивация способствует усилению адсорбции вследствие появления в составе молекулы дополнительных адсорбционных центров, или повышению энергии уже существующих адсорбционных центров, что улучшает ингибирующие свойства адсорбционной пленки.

Добавление механоактивированного диморфолинфенилметана (рис. 6, кривые 3, 4) в боратно-буферный раствор также приводит к повышению эффективности ингибирования по сравнению с добавлением исходного диморфолинфенилметана, свидетельствующее об упрочнении адсорбционной пленки на металлической поверхности.

В хлоридно-сульфатном растворе (рис. 7) также наблюдается общее снижение анодных процессов в присутствии добавок аминов. При механоактивации степень подавления анодного процесса при добавлении метиленциклогексиламина (рис. 7, кривые 1, 2) уменьшается. Возможно, это связано с тем, что в отличие от боратно-буферного раствора после предварительной катодной тренировки электрода в хлоридно-сульфатном растворе, поверхность покрыта хлоридами/гидроксохлоридами, то есть несет явно отрицательный заряд, и связь адсорбционных центров механоактивированной молекулы оказывается слабее.

Добавление механоактивированного диморфолинфенилметана (рис. 7, кривые 3, 4) в хлоридно-сульфатный раствор приводит к увеличению эффективности ингибирования по сравнению с исходным амином.

Таблица 4

Количественные характеристики электрохимического поведения карбонильного железа в разных коррозионных средах с добавками аминов

Амин		Среда	i , μA	z	γ
Без добавления амина		хлоридно-сульфатная	0,0011	-	-
		боратная	0,0010	-	-
Метиленциклогексиламин	исходный	хлоридно-сульфатная	0,0003	0,68	3,6
		боратная	0,0007	0,33	1,4
	МА	хлоридно-сульфатная	0,0030	-1,70	0,4
		боратная	0,0020	-1,00	0,5
Диморфолинфенилметан	исходный	хлоридно-сульфатная	0,0005	0,55	2,2
		боратная	0,0020	-1,00	0,5
	МА	хлоридно-сульфатная	0,0003	0,72	3,7
		боратная	0,0030	-2,00	0,3

Таблица 5

Скорость коррозии карбонильного железа в разных средах с добавлением аминов относительно этих же сред без добавления аминов

Амин		Среда	Относительная скорость коррозии
Метиленциклогексиламин	исходный	хлоридно-сульфатная	0,3
		боратная	0,7
	МА	хлоридно-сульфатная	2,7
		боратная	2,0
Диморфолинфенилметан	исходный	хлоридно-сульфатная	0,5
		боратная	2,0
	МА	хлоридно-сульфатная	0,3
		боратная	3,0

Таким образом, механоактивация обоих аминов (метиленциклогексиламина и диморфолинфенилметана) приводит к существенным изменениям адсорбционных свойств вследствие частичной деструкции молекул и изменения природы адсорбционных центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кристаллическая структура исходных и механоактивированных метиленциклогексиламина и диморфолинфенилметана, определены параметры решетки и размеры кристаллитов.

Несмотря на то, что количество гетероатомов, ответственных за формирование защитного слоя на поверхности стали, в структуре молекулы с морфолиновыми кольцами больше, чем в составе молекулы метиленциклогексиламина, а также больший заряд на атомах азота, эффективность метиленциклогексиламина в исследованных средах выше. Особенно значительно это различие в боратной среде.

Определено, что механоактивация метиленциклогексиламина и диморфолинфенилметана приводит к протонированию атомов азота за счет деструкции предельных углеводородных структур. Эти процессы происходят в тонких поверхностных слоях частиц порошков метиленциклогексиламина и диморфолинфенилметана и не проявляются в рентгеновских дифрактограммах и ИК-спектрах, однако приводят к изменениям УФ-спектров и величины рН водно-спиртовых и коррозионных растворов метиленциклогексиламина и диморфолинфенилметана. Относительное количество протонированных молекул, оцененное из величин ΔpH , составляет порядка $10^{-3} \div 10^{-4} \%$.

Даже такое незначительное изменение состава метиленциклогексиламина и диморфолинфенилметана приводит к изменениям их ингибирующих свойств. На электрохимические характеристики оказывает влияние площадь молекул и зарядовое состояние якорного атома азота. Явного влияния гидрофобности на защитные свойства метиленциклогексиламина и диморфолинфенилметана не выявлено.

Авторы выражают благодарность Мухгалину В.В. за проведение рентгенофазового анализа, Максимовой М.А. за съемку электрохимических кривых, получение данных по электропроводности и коэффициентам преломления, Федоровой Н.С. за проведение расчетов зарядового состояния атомов азота и кислорода.

Работа поддержана грантом РФФИ р_а № 16-42-180814.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1978. 384 с.
2. Subramanian A., Gopalakrishnan R., Boopathi C., Balakrishnan K., Vasudevan T., Natesan M., Rengaswamy N. S. Morpholine and its derivatives as vapour phase corrosion inhibitors for mild steel // Bulletin of Electrochemistry, 1998, vol. 14, no. 10, pp. 289-290. URL: <http://cecri.csircentral.net/1396/1/30-1998.pdf> (дата обращения 15.11.2018).
3. Ashcroft W K. Heron P. N. Cyclohexylamine for corrosion prevention: in steam-raising equipment // Anti-corrosion methods and Materials, 1959, vol. 6, iss. 3, pp. 85-88.
4. Carswell T. S. and Morrill H. L. Cyclohexylamine and dicyclohexylamine. Properties and uses // Industrial & Engineering Chemistry Research, 1937, vol. 29, no. 11, pp. 1247-1251.
5. Гончарова О. А. Защита металлов от коррозии летучими аминами и композициями на их основе. Автореф. дисс... канд. хим. наук. М., ИФХЭ РАН, 2010. 24 с.
6. Quraishi M. A., Ansari F. A., Rawat J. Investigation of piperazine and its derivatives as vapour phase corrosion inhibitors for mild steel // The Open Electrochemistry Journal, 2009, vol. 1, pp. 32-36.
7. Dariva C. G. and Galio A. F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications // In book Developments in Corrosion Protection. Edited by M. Aliofkhazraei. Chapter 16. Published by AvE4EvA, 2014, pp. 365-379.
8. Jayanthi K., Sivaraju M., and Kannan K. Inhibiting properties of morpholine as corrosion inhibitor for mild steel in 2N sulphuric acid and phosphoric acid medium // E-Journal of Chemistry, 2012, vol. 9, no. 4, pp. 2213-2225.
9. Xie M., Zhu G., Hu Y., and Gu H. Conformations of Morpholine in Liquid and Adsorbed on Gold Nanoparticles Explored by Raman Spectroscopy and Theoretical Calculations // The Journal of Physical Chemistry C, 2011, vol. 115, iss. 42, pp. 20596-20602.
10. Baligim S. A. Comptes Rendus de 2eme European Symposium Sur Les Inhibiteurs de Corrosion, Ann.

University of Ferrara, Italy, 1966. 277 p.

11. Rosenfeld I. L., Persiantseva V. P., Polteva M. N. Inhibitors // National Association of Corrosion Engineers, 1972, pp. 606-609.

12. Федорова Н. С. Продукты сложной конденсации азотсодержащих соединений с альдегидами – летучие ингибиторы атмосферной коррозии черных и цветных металлов: Дисс... канд. хим. наук. СПб., 2011, 213 с.

13. Liu Z., Yang Y., Du Z., Xing W., Komarneni S., Zhang Z., Gao X., Yan Z. Furfuralcohol Co-Polymerized Urea Formaldehyde Resin-derived N-Doped Microporous Carbon for CO₂ Capture // *Nanoscale Research Letters*, 2015, vol. 10, pp. 333-344.

14. Gammon W. J., Kraft O., Reilly A. C., Holloway B. C. Experimental comparison of N(1s) X-ray photoelectron spectroscopy binding energies of hard and elastic amorphous carbon nitride films with reference organic compounds // *Carbon*, 2003, vol. 41, iss. 10, pp. 1917-1923.

15 Справочник химика. Т. 4. Аналитическая химия. Спектральный анализ. Показатели преломления / гл. ред. Б. П. Никольский. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1965. 919 с.

STRUCTURE AND REACTIVITY OF MECHANOACTIVATED METHYLENCYCLOHEXILAMINE AND DIMORPHOLINPHENILMETHAN

¹Reshetnikov S. M., ²Kanunnikova O. M., ²Aksenova V. V., ²Suslov A. A., ²Ladyanov V. I., ¹Borisova E. M.

¹ Udmurt State University, Izhevsk, Russia

² Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The influence of mechanoactivation in a planetary ball mill on the composition and structure of amines methylenecyclohexylamine and dimorpholinphenilmethan. Determined the lattice parameters and the size of the crystallites of the initial and mechanically activated substances. It was revealed that the activation of methylenecyclohexylamine and dimorpholinphenilmethan leads to destruction of the structural components of the single inter-atomic bonds C-C and C-N and the protonation of nitrogen atoms. These processes occur in the thin surface layers of the particles of the powders methylenecyclohexylamine and dimorpholinphenilmethan and are not evident in the x-ray-nowski diffractograms and IR spectra, however, lead to changes in UV spectra, conductivity, refractive index, and pH value of water-alcohol solutions of methylenecyclohexylamine and dimorpholinphenilmethan. The relative number of protonated molecules estimated from the pH values is about 10⁻³÷10⁻⁴ %. The calculated hydrophobicity of the starting materials and products of mechanical activation. Charge States of nitrogen and oxygen atoms of amines are determined. The reactivity of amines was investigated by the example of the electrochemical behavior of iron in neutral media with additives of initial and mechanoactivated amines. It is established that the change in the composition of amines and the nature of adsorption centers leads to a change in the nature of the influence on the parameters of the anode current of dissolution of iron of the initial and mechanoactivated amines.

KEYWORDS: amines, methylenecyclohexylamine, dimorpholinphenilmethan, mechanical activation, the protoning, solutions, corrosion, UV spectroscopy, X-ray diffraction.

REFERENCES

1. Baramboym N. K. *Mekhanokhimiya vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Mechanochemistry of high-molecular compounds]. Ed. 3rd. Moscow: Khimiya Publ., 1978. 384 p.

2. Subramanian A., Gopalakrishnan R., Boopathi C., Balakrishnan K., Vasudevan T., Natesan M., Rengaswamy N. S. Morpholine and its derivatives as vapour phase corrosion inhibitors for mild steel. *Bulletin of Electrochemistry*, 1998, vol. 14, no. 10, pp. 289-290. URL: <http://cecri.csircentral.net/1396/1/30-1998.pdf> (accessed November 15, 2018).

3. Ashcroft W. K. Heron P. N. Cyclohexylamine for corrosion prevention: in steam-raising equipment. *Anti-corrosion methods and Materials*, 1959, vol. 6, iss. 3, pp. 85-88. <https://doi.org/10.1108/eb019562>

4. Carswell T. S. and Morrill H. L. Cyclohexylamine and dicyclohexylamine. Properties and uses. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1937, vol. 29, no. 11, pp. 1247-1251. <https://doi.org/10.1021/ie50335a011>

5. Goncharova O. A. *Zaschita metallov ot korrozii letuchimi aminami i kompozitsiyami na ih osnove* [Protection of metals from corrosion by volatile amines and compositions based on them]. Author. Diss... Cand. chemical sciences. Moscow, 2010. 24 p.

6. Quraishi M. A., Ansari F. A., Rawat J. Investigation of piperazine and its derivatives as vapour phase corrosion inhibitors for mild steel. *The Open Electrochemistry Journal*, 2009, vol. 1, pp. 32-36. <http://dx.doi.org/10.2174/1876505X00901010032>

7. Dariva C. G. and Galio A. F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. In book *Developments in Corrosion Protection*. Edited by M. Aliofkhazraei. Chapter 16. Published by AvE4EvA, 2014, pp. 365-379. <https://doi.org/10.5772/57010>

8. Jayanthi K., Sivaraju M., and Kannan K. Inhibiting properties of morpholine as corrosion inhibitor for mild steel in 2N sulphuric acid and phosphoric acid medium. *E-Journal of Chemistry*, 2012, vol. 9, no. 4, pp. 2213-2225. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/904353>
9. Xie M., Zhu G., Hu Y., and Gu H. Conformations of Morpholine in Liquid and Adsorbed on Gold Nanoparticles Explored by Raman Spectroscopy and Theoretical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, iss. 42, pp. 20596-20602. <https://doi.org/10.1021/jp206544a>
10. Baligim S. A. *Comptes Rendus de 2eme European Symposium Sur Les Inhibiteurs de Corrosion*, Ann. University of Ferrara, Italy, 1966. 277 p.
11. Rosenfeld I. L., Persiantseva V. P., Polteva M. N. Inhibitors. *National Association of Corrosion Engineers*, 1972, pp. 606-609.
12. Fedorova N. C. *Produkty slozhnoi kondensatsii azot-soderzhaschih soedinenii s aldegidami – letuchie inhibitori atmosferno korrozii chernih I zvetnih metallov* [Complex condensation products of nitrogen-containing compounds with aldehydes - volatile inhibitors of atmospheric corrosion of ferrous and non-ferrous metals]. Diss... kand. chemical sciences. St. Petersburg, 2011, 213 p.
13. Liu Z., Yang Y., Du Z., Xing W., Komarneni S., Zhang Z., Gao X., Yan Z. Furfuralcohol Co-Polymerized Urea Formaldehyde Resin-derived N-Doped Microporous Carbon for CO₂ Capture. *Nanoscale Research Letters*, 2015, vol. 10, pp. 333-344. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1041-x>
14. Gammon W. J., Kraft O., Reilly A. C., Holloway B. C. Experimental comparison of N(1s) X-ray photoelectron spectroscopy binding energies of hard and elastic amorphous carbon nitride films with reference organic compounds. *Carbon*, 2003, vol. 41, iss. 10, pp. 1917-1923. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00170-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00170-2)
15. *Spravochnik himika. T.4. Analiticheskaya himiya. Spektralnii analiz. Pokazateli prelomleniya* [Chemist Handbook. T. 4. Analytical chemistry. Spectral analysis. Refractive index]. Gl. red. B. P. Nikolskii . 2-e izd., pererab. i dop. Leningrad: Himiya Publ., 1965. 919 p.

Решетников Сергей Максимович, доктор химических наук, профессор, УдГУ,
тел. (3412)6816106, e-mail: smr41@mail.ru

Канунникова Ольга Михайловна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,
НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, тел. +7(3412)21-65-77, e-mail: olam313597@gmail.com

Аксенова Валерия Викторовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник,
НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, тел. +7(3412)21-65-77, e-mail yava777@yandex.ru

Сулов Алексей Александрович, младший научный сотрудник, НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН,
тел. +7(3412)21-65-77, e-mail: alalsuslov@mail.ru

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук,
руководитель НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, тел. +7(3412)21-65-77, e-mail: las@ftiudm.ru

Борисова Елена Михайловна, кандидат технических наук, старший преподаватель, УдГУ,
тел. (3412)6816106, e-mail: borisovayelena@mail.ru