アミン類を主剤とする防食剤の研究 (第45報)

C₆-アミン類から見た有機インヒビターの吸着機構*

藤 井 晴 一** 宮 本 健 三**

Studies on Amine-Type Corrosion Inhibitors (45th Report)

Electron-Donation and Protonation of C₆-Amines to Iron

Seiichi Fujii† and Kenzo Miyamoto†

Chem. Lab., Keio Univ.
(665, Hiyoshi, Yokohama, Japan)

Inhibition and stimulation effects of organic compounds on corrosion of mild steel in acid media were studied, adopting alkyl amines containing 4 to 16 C-atoms, C₆-acid amide and their N-dimethyl derivatives. Inhibition efficiency was calculated from corrosion rates determined in 5% HCl with and without inhibitors at 50°C by weight-loss measurements.

Inhibition by alkyl amines enhanced with increasing number of carbon atom in alkyl group. Primary amines of C₁₂ to C₁₆ were better inhibitors than their corresponding N-dimethyl derivatives, while C₄ to C₈ primary amines were worse than the corresponding N-dimethyl ones.

Inhibitors which have active hydrogen attached to N-atom can be associated by hydrogen bond. The inhibition of the associated was observed to be lower than that of the dissociated. The dissociated inhibitors with the active hydrogen were more inhibitive than their N-dimethyl derivatives. These results suggest that the former inhibitors are adsorbed on metal by hydrogen-bridging with their active hydrogen.

Organic corrosion inhibitors are presumably adsorbed on metal by electron-donation and proton-donation as M: NH₂R and M: HNHR. Water molecule also seems to be adsorbed in the similar manners as M: OH₂ and M: HOH. Water of M: OH₂ is removed by formation of hydrogen bond with N-atom of amine, because water removed from iron was detected during the adsorption of N-dimethyl amine on iron in non-aqueous solution.

The corrosion of iron was accelerated by the addition of minute amount of N-dimethyl amine to aqueous acid media. It may be concluded that the removal of the water from iron and subsequent adsorption of tertiary amine occurs as follows.

Since the active sites on metallic surface are highly electron-accepting as shown in (A), the reaction of the metallic surface is stimulated with the limited amount of corrosion inhibitors.

1 緒 言

既に提案したように、アミン系インヒビターの金属への吸着には次式に示すような型がある。

* 昭和46年8月25日第18回腐食防食討論会(札幌)において発表

** 慶応義塾大学工学部(横浜市港北区日吉町665)

(A) はインヒビター側からの電子提供であり、(B) は金属側からの電子の提供、換言すればインヒビター側からのプロトン提供である。このように考えると、水分子はこの二つの性質を兼備した典型的な物質であるといえる。したがって、金属が大气に接すると大气中の水分子が上記の二型の吸着をする。すなわち、金属表面は次に示すように水分子におおわれ、金属の活性面の反応が抑制されている。

しかし、インヒビターとしての水は分子が小さいという点と、酸素原子の電子提供による吸着が比較的低い温度に限られるために、その腐食抑制の効果は少ない。われわれの用いるインヒビターはこれらの2点が改められねばならない。アミンがしばしば用いられるのは吸着臨界温度が比較的高いことと、分子量の増大によって金属への遮蔽域が拡大されていることによる。

インヒビターはこれら二つの吸着機構を兼備することが望ましいが、反面このことはその物質が分子会合を起こす原因となり、インヒビターの使用を困難にする場合がある。すなわち次に示すような会合である。

このように会合した物質では金属に提供すべき電子もプロトンも会合に占有され、結果的には金属に吸着できず、防食効果を与えない。このことから液体の水中では金属面に水分子が吸着することが困難であると予測される。一方、一般のインヒビターにおいて、プロトン提供による吸着をなくすことにより防食効果に多少の損失があるとしても、活性水素をメチル基に置換して、常に腐食環境において単分子状態で存在できるインヒビターとして用いられる場合がしばしばある。さらに重要なことはインヒビターは金属表面に既に存在する吸着水、特に電子提供による吸着水と置換して吸着しなければならないということである。したがって、吸着水が熱振動等の他の力によって離脱するような特殊な場合を除いて、一般には吸着水を吸引し、離脱させ、電子の提供を受ける金属表面の活性点を露呈させる能力が必要となる。すなわち、

(1), (2) のような段階的な変化を経て、(3) に示すようなインヒビターが金属表面に吸着した状態となる。(1), (3) ではインヒビターによって防食されている状態であるが、(2) の状態では水分子とアミンが当量関係で、金属はきわめて求電子的な活性な状態であると推定できる。(1) の状態で安定化して、(2) の状態に移行しなければ、それでもインヒビターの効果として腐食が抑制されるわけであるが、われわれの第三アミンを用いた研究では水の離脱が認められた。したがってそれと交替にアミンが吸着して防食されると確信している。これらのことから(2)の状態はきわめて短時間しか存在しないと考えられる。

本報においては(2)の状態を明らかにすることも一方の目的ではあるが、第三アミンにはない活性水素を持つ第一アミンにおいてのみ考えられる(B)のプロトン提供型吸着についても論じたい。現段階では金属の防食的立場からすれば、プロトン提供型吸着に対して、

の二つが考えられ、いずれとも決しかねているが、プロトン提供型吸着を一層明確にすることがその目的である。

実験には主としてヘキシルアミン類を用いた。これは、水に対する溶解度や沸点などから考えて研究目的に沿うものと推定したからである。

2 実験

2.1 試料

2.1.1 インヒビター

Table 1 に示したアミンおよび酸アミドを用いた。インヒビターは赤外線吸収スペクトルにより不純物の不在を確認して使用した。

2.1.2 溶媒

イソオクタン、ジオキサンおよび四塩化炭素を用いた。それぞれ市販特級試薬を常法により精製し、十分に脱水して使用した。

2.1.3 金属

軟鋼 (JIS-G 3310, 50×30×0.5 mm) および還元鉄粉 (E. Merck 社製, G.R. 金属鉄含量 96% 以上) を用いた。軟鋼試片はイソオクタンおよびアセトンで脱脂した後、5% 塩酸中に 30 分間浸漬し、十分に水洗し、直ちに真空デシケータ中で乾燥したものを使用した。試験片はあらかじめ下記の防食効果の測定の手順でインヒビターを含まない 5% 塩酸中で腐食試験を行ない、腐食減量のバラツキが 5% 以内となるもののみを用いた。還元鉄粉

Table 1. Inhibitors

Inhibitor	Formula	Boil. point °C/mmHg
<i>n</i> -butylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	78
N, N-dimethyl butylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	94
<i>n</i> -hexylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	129
N, N-dimethyl hexylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	140
<i>n</i> -octylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	175
N, N-dimethyl octylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}(\text{CH}_3)_2$	190
<i>n</i> -dodecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	106—108/4
N, N-dimethyl dodecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	144—145/20
<i>n</i> -hexadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$	162—165/5
N, N-dimethyl hexadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	195/20
cyclohexylamine	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	132
N-cyclohexyl dimethylamine	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	159
caproic acid amide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$	(m. p. 100°C)
N, N-dimethyl caproic acid amide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	114/20

は市販品をそのまま使用した。

2.1.4 腐食液

市販特級塩酸を蒸留水で希釈して5%塩酸として用いた。

2.2 防食効果の測定

秤量した軟鋼試験片をインヒビターを含む500mlの5%塩酸中に50°Cで一定時間静置浸漬した。試験片を腐食液中より取り出した後、水洗、乾燥し、秤量した。浸漬前後の重量差を腐食減量とした。浸漬試験を行なう際には必ず、インヒビターを含まない5%塩酸中の空試験を併行させ、この腐食減量を基準として防食効果を求めた。

浸漬試験を行なう前に被膜処理を必要とする場合は、軟鋼試験片をインヒビターを含む50mlの非水溶媒中に50°Cで1時間浸漬した後、純溶媒中で付着したインヒビターを洗い落とし、乾燥、秤量してから、インヒビターを含まない5%塩酸中で浸漬試験を行なった。

2.3 吸着および離脱水の測定

Fig. 1のような装置を使用した。十分に乾燥した装置に25mlの四塩化炭素と25gの還元鉄粉を入れ、30°Cの恒温槽中で1時間攪拌した。攪拌は鉄粉が沈降しない程度に十分行なった。攪拌後、鉄粉が沈降するのを待ってから試料口のシリコンゴム栓を通して注射針を入れ、注射器で内容液を一定量取り出した。取り出した液を赤外線分光光度計(日立EPI-2S)の液体気密セル(2mm, 窓板はKRS-5)に注入して赤外線吸収スペクトルを測定した。液中に水や不純物が混入していないことをI-Rスペクトルにより確認した後、四塩化炭素で希釈したインヒビターを試料口のシリコンゴム栓を通して注射器により注入した。一定時間攪拌した後、鉄粉が沈降してか

Fig. 1 The apparatus for measuring adsorbed inhibitor and desorbed water.

ら試料口を通して一定量の液を取り出し、その液の赤外線吸収スペクトルを測定した。I-Rスペクトルの2900 cm^{-1} 付近のC-H伸縮振動吸収の吸光度を基線密度法¹⁾により求めた。この吸光度から比較混合物法²⁾によって液のインヒビター濃度を決定した。濃度から液中のインヒビター量を求め、注入量との差を還元鉄粉上への吸着

Fig. 2 Inhibition effects of *n*-primary amines and their N, N-dimethyl derivatives on corrosion of mild steel.

量とした。また、I-R スペクトルの 3650 cm^{-1} 付近の O-H 伸縮振動吸収によって水の存否を調べた。

3 実験結果と考察

3.1 プロトン提供による吸着

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ と $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ の 2 型のインヒビターの効果を Fig. 2 に記した。1,000ppm という高濃度の添加量において比較した。 $n=4\sim 16$ のアルキル基の炭素鎖長の相違から次のように結論できる。 n が 12 以上のアミンでは第一アミンが第三アミンより若干すぐれ、 n が 8 以下では第三アミンが第一アミンよりすぐれている。古く Mann ら³⁾ はトリブチルアミンとブチルアミンの比較によって、第三アミンが第一アミンよりすぐれていることを指摘している。Mann³⁾ によればアルキル基の遮蔽域の差以上に第三アミンの優位が示されている。この事実は第三アミンが常に単分子状態で腐食液中に存在し、一方第一アミンでは濃度の増大とともに分子会合を起こして、金属表面に吸着できなくなる部分を生じることを示しているかにみえる。Fig. 2 においてインヒビターの添加濃度を 1,000ppm と定めたのであるから、 n の大きいもののほどその添加モル濃度は小さい。したがって、分子会合 (分子の極性による集合も含む) の度合もこの環境では n が大きいもののほど小さい。 n が 12, 16 のアミンにおいては第一アミンが第三アミンより若干すぐれた防食効果を示しているが、これは会合による吸着に対する妨害が少ないことを示していると解される。また同時に、第一アミンが会合による妨害がないほど低濃度であればインヒビターとしての効果が第三アミンより若干すぐれているといえるであろう。これはアミンの吸着機構に (B) で示したプロトン提供によるものが

Fig. 3 Inhibition effects of aliphatic and alicyclic C_6 -amines on corrosion of mild steel.

あるためと理解すべきであって、この点にアミンの吸着におけるプロトン提供型機構の問題が存在するということができる。

n が 6 のアミンにおいては第一アミンが第三アミンより特に劣っているが、これは分子会合が金属への吸着を妨げる作用以外に、炭素数 6 の直鎖が環状化する傾向をみせ、一方、第三アミンではメチル基がこの傾向を抑えるために、アルキル基による遮蔽域が異なるためではないかと考えている。この推論を裏づけるために環状のシクロヘキシルアミンとの防食効果の比較を行なった。Fig. 3 より明らかなように両者の防食効果はきわめて類似している。これは環状化傾向による炭素数 6 の直鎖第一アミンの特性と思われるがさらに他の実験事実を求める必要がある。

金属表面へのプロトン提供による吸着をさらに調べるために酸アミド、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CONH}_2$ と $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ の防食効果を求めた。前者のカプロン酸アミドには酸素原子もしくは窒素原子の孤独電子対による電子提供型吸着のほか、アミンよりさらに強いプロトン提供型吸着が推定される点に注目した。これは酸アミドがアミンに比べて分子会合が強いことから推定される。それぞれの酸アミドを含む非水溶媒中で被膜処理して、浸漬試験を行なった。Fig. 4 では被膜処理溶媒として解会合を行なう能力がある極性溶媒のジオキサンを用いた結果を示す。活性水素を持つものが N-ジメチル置換体よりすぐれた防食効果を与えることからプロトン提供型吸着の存在が推定される。カプロン酸アミドにおいて 10^{-3} M 以上の濃度でかえって防食効果がわずかではあるが減少した。これはプロトン提供性が強いが高濃度では分子会合を起こし、金属表面に吸着しにくくなることを示すも

Inhibitors:

—○— Caproic acid amide

—△— N, N-dimethyl caproic acid amide

Prefilming: in dioxane, 50°C, 1 hr

Corrosion: 5% HCl, 50°C, 15 min.

Fig. 4 Inhibition effects of caproic acid amides on corrosion of mild steel.

Inhibitors:

—○— Caproic acid amide

—△— N, N-dimethyl caproic acid amide

Prefilming: in isooctane, 50°C, 1 hr

Corrosion: 5% HCl, 50°C, 15 min.

Fig. 5 Inhibition effects of caproic acid amides on corrosion of mild steel.

のであろう。一方、Fig. 5は解会合を行なう能力のない無極性溶媒のイソオクタンを用いた結果である。両酸アミドともに同じような防食効果を与えた。これは解会合し得ないために活性水素を持つものがその優位さを発揮できなかったことを示している。また、ジオキサンを用いた場合と比べると活性水素を持つものでは防食効果が劣っているが、N-ジメチル置換体では両溶媒による差は認められなかった。これらの事実もまた活性水素を持つことによって生じるプロトン提供型吸着と会合の相関性を示しているといえる。

さらに分子会合の起こらない範囲で、両酸アミドの四塩化炭素中での還元鉄粉上への吸着量を調べた。Fig. 6

—○— Caproic acid amide

—△— N, N-dimethyl caproic acid amide

Solvent: CCl₄, 30°C

Fig. 6 Adsorption isotherm of acid amide on reduced iron.

—○— n-hexylamine

—△— N, N-dimethyl hexylamine

Solvent: CCl₄, 30°C

Fig. 7 Adsorption isotherm of amine on reduced iron.

から明らかのように、平衡濃度と無関係に活性水素を持つものの吸着量がN-ジメチル置換体の吸着量より常に多かった。この吸着量の差が、Fig. 4に示した防食効果の差であり、両酸アミドの吸着機構の差によると解される。同様の吸着量の測定をnが6のヘキシルアミン類についても行なった。酸アミドの場合と同様な結果が得られた (Fig. 7)。これらの事実からプロトン提供型吸着が存在すると確信するものである。

3・2 鉄表面の活性点

電子提供型吸着のみ可能でプロトン提供型吸着をなし得ないインヒビター、すなわち活性水素を持たないインヒビターが電子提供によって吸着している水と当量存在する時には、その環境にさらに電子提供可能な物質が存在しない限り、金属表面は求電子的性質のまま残される

Fig. 8 Effects of amine on corrosion of mild steel.

Fig. 9 Acceleration effect of N-cyclohexyl dimethylamine on corrosion of mild steel.

と考えられる。すなわち、そのような状態において金属はきわめて活性であると考えられる。一方、常温における液体の水は分子会合をしておりインヒビターとしての電子提供性、プロトン提供性は極端に抑制されている。金属表面の電子提供型吸着水と当量の電子提供型吸着のみ可能な第三アミンを含む常温の液中において、金属表面では次式のような変化が期待できる。

上式右項のMで示されるような活性な金属が存在し得よう。そこで3・1で示した比較的不規則な挙動が少ないシクロヘキシルアミンとそのジメチル置換体であるN-シクロヘキシルジメチルアミンを用いて、金属表面の吸着水と当量のアミン量を見いだすために Fig. 8 に示し

	CCl ₄ (ml)	CH ₃ (CH ₂) ₅ N •(CH ₃) ₂ (M)	Reduced iron powder (g)	Stirring (min)
(a)	25	1.0 × 10 ⁻²	—	60
(b)	25	1.0 × 10 ⁻²	25	5
(c)	25	—	25	60

Fig. 10 Detection of water desorbed from iron by I-R spectrum.

た浸漬試験を行なった。既報⁴⁾でニッケル触媒の活性がトリエチルアミンのきわめて少量の添加によって促進された点を考慮してインヒビター添加濃度の低い部分を細かく調べた。Fig. 8, Fig. 9 より明らかなように、第三アミンでは特定の添加濃度において腐食が促進された。これはインヒビター分子が吸着水を離脱させる量だけで、さらに鉄表面に露呈した活性点に吸着し得る量がなかったためと考えられる。

このようにインヒビターの添加量がきわめて少ないときに腐食が促進されることは Tranbanelli ら⁵⁾, Davolio ら⁶⁾, Putilova ら⁷⁾ によっても認められている。

一方、第一アミンではこのような腐食の促進があらわれなかったが、これはプロトン提供による吸着が加わったためと考えられる。プロトン提供型吸着はつぎに示すようにアミンのほか、イオン解離しない部分の塩化水素分子も考慮されねばならない。

第一アミンが二型の吸着機能を持ち、これら二型が鉄への吸着順において両型ともに優位さがなく、その腐食促進作用を認めさせない理由であると考えている。

3・3 金属表面の吸着水

金属表面上に既存する吸着水と交替吸着してインヒビターが金属を防食することはしばしば述べてきた⁸⁾。またこの吸着水がインヒビターとなることを、たとえば Al の非水液中での腐食を抑制することで報告した⁹⁾。

四塩化炭素中で還元鉄粉上に N, N-ジメチルヘキシルアミンを吸着させ、それに伴う離脱水を測定した。Fig. 10 はそれぞれ (a) アミンの四塩化炭素溶液を 60 分間攪拌, (b) その後、鉄粉を投入してから 5 分間攪拌, (c) 四塩化炭素と鉄粉を 60 分間攪拌した後の溶液の赤外線吸収スペクトルである。3650 cm⁻¹ の吸収は O-H 伸縮振動吸収であり、アミンと鉄粉が共存するときのみ水によるこの吸収があらわれている。この水がアミンと水素結合している水か、水分子同士の会合体であるか、あるいは単分子状のものであるかはさらに詳しい実験を待たねばならない。しかしインヒビターが既存する吸着水と交替して吸着したことは明らかである。

4 結 論

以上から次のことが結論されるであろう。すなわち金属表面には電子提供とプロトン提供によるインヒビターの吸着が想定される。そうであるならば、大気中にはこの両機能を持った会合しない水が存在するから、大気に接した金属には二つの吸着様式によって水が吸着してい

る。とりわけ、電子提供型の吸着水はインヒビターの交替吸着を容易に受けるので、金属表面はその水の離脱により活性点となる。この活性点は電子提供型物質の吸着も受けるが、電子提供型腐食性物質との反応の起点ともなる。
(昭和47年2月9日受理)

文 献

- 1) たとえば、日本化学会訳編：化学分析機器の活用-IV 分光分析, p. 173, 丸善 (1962).
- 2) たとえば、同上, p. 177.
- 3) C. A. Mann, et al.: *Ind. Eng. Chem.*, 28, 59, 1048 (1936).
- 4) 藤井, 両角, 近藤: 防蝕技術, 20, No. 6, 273~278 (1971).
- 5) G. Tranbanelli, et al.: *Comptes Rendus du 3rd Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion*, Annali dell., Università di Ferrara, p. 381 (1970).
- 6) S. Davolio, et al.: *ibid.*, p. 219.
- 7) I. N. Putilova: *Proceedings of Third International Congress on Metallic Corrosion*, Moscow, Vol. 2, p. 32~39 (1966).
- 8) 藤井, 小林: 防蝕技術, 13, No. 2, 65~69 (1964).
- 9) 藤井, 菅野: 防蝕技術, 20, No. 3, 127~131 (1971).