アミン類を主剤とする防蝕剤の研究 (Ⅲ)

助剤としての酸について

藤井 晴一*・荒牧 国次*・上原 一郎**

Studies on Amine Type Corrosion Inhibitors (3rd Report)

Acids as Subsidiary Components of Amine-Inhibitors

Seiichi Fujii, Kunitsugu Aramaki & Ichiro Uehara

Among hexadecylamines-inhibitors (or octadecylamines) effective ones could be found when they were made by reacting 1 mol. of amines with 2 or 3 mols. of acids. We have tested various corrosion inhibitors.

both in sea water and in acidic solution, which consist of n-hexadecylamines and various fatty acids. When those were C_8-C_{12} straight chain acids or unsaturated C_{18} ones, best inhibition could be expected.

〔1〕

前二報において、高級脂肪族アミン特に C_{16} および C_{18} の直鎖アミンを主剤として合成された防蝕剤がその使用量には差異が認められるが、あるいは中性、アルカリ性の海水中、あるいは強酸中の如き pH の広い範囲で使用されて防蝕効果を充分与え得ることは本誌¹⁾ その他²⁾ に報告を行つた。従来インヒビターとして使用されたアミン類³⁾、即ち低級脂肪族アミン類は極めて低い pH においてのみ有効であつて、中性あるいはそれ以外の pH の水溶液中では効果を上げ得ないものとなされているのに対して高級アミンにおいてはかかる欠点を有しない点で興味を持たれるから本報告においてはすべて人工海水中の防蝕効果についてのみ記した。既報の結果から酸中における防蝕性も類推し得るので、それらについては割愛したものである。高級脂肪族アミンは既報のごとく若干の酸を反応せしめることによりその防蝕性を更に増大せしめ得るが、本研究によつてその助剤となす酸のアミン-インヒビターの防蝕性に及ぼす一般的傾向を論じようと思う。なお本報告に使用されたアミンはすべて n-hexadecylamine であり、所要の酸とともに約 100°C に 0.5~1 時間加熱反応させてインヒビターとした。

実験においてはインヒビターは若干の溶剤（主として亜麻仁油）に溶解せしめ同時に乳化剤（主として中性洗剤）を添加して人工海水⁴⁾ 中の乳化も可及的に良好ならしめ、軟鋼テストピースを室温、開放で所定の時間（48~100 時間）その液中に浸漬しその減量から浸蝕率

を求めたものである。一般に実験結果は各々の間の明確なる差異を得んとしたために、かなり苛酷な条件で実験したものであるから、必ずしも最上の防蝕効果を期待したものと一致しない場合もある。

〔2〕

既報の如く 1 モルの高級アミンと 2~3 モルの不飽和脂肪酸との混合溶融物は極めて有効なインヒビターであるが、その構造は未だ確定的に結論を下し得ない。しかし目下のところ次の如き反応機構が妥当と考えている。即ち

さらに溶液中または懸濁液中で N-原子に 1 モルの酸 HX が附加して、各々

の如き式で表わし得ると考え得る。

アミンと酸のモル比については最近潤滑油に添加するラスト・インヒビターとして、1 モルのアミンと 2~4 モルの脂肪酸の反応生成物を最良とする報告⁵⁾ が Zisman により行われ、その反応機構についてわれわれとは異なつた考えを呈出している。第 1 図はアミン対酸のモル比を 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 の如く変えてそれぞれインヒビターを作りそのインヒビターの一定の濃度における防蝕効果をしらべたものであるが、モル比 1:3 において最良である。またインヒビター中のアミンが一定濃

* 慶応大学工学部 ** 帝国石油株式会社

度になるよう添加したときもアミン1モルに対し3~4モルの脂肪酸の場合において最良の結果に達した。これよりアミン1モルに対し脂肪酸が3モルあるときに

第1図 n-Hexadecylamine—Linoleic acid Inhibitor による効果

条件: A. 20p.p.m. B. 1.5×10^{-5} N—mol/lit
室温 96 hrs

インヒビターとして最も良く、防蝕効果からも前式を主張したのであるが、Kaufman 等¹⁰⁾によると非極性溶媒のベンゼン中にアミンと脂肪酸の共存する場合、両者は会合していると考え、ベンゼンの如き非極性溶媒中でもアミンが極性化しているとしている。しかし潤滑油中の添加条件が明かでないのかわれわれの場合と同一視し得るかは疑問である。しかし定性的実験ではあるが、われわれの縮合物も塗料の如き有機溶媒中でなおインヒビターとしての機能を有することは証し得た。

[3]

アミン・インヒビター中のアミンの有するN—原子は正電荷を有していると考えられる。これらの極性化を助ける酸は有機酸無機酸を問わない。前報において塩酸お

第1表 Inhibitor: $[C_{16}H_{33}NH_3]^+X^-$

酸	浸蝕率 mm/yr	浸蝕率 %
ブ ラ ン ク	0.0636	—
HCl	0.0110	17.8
HNO ₃	0.0106	16.7
H ₃ PO ₄	0.0110	17.8

条件: 20p.p.m. 温室 90hrs.

よび酢酸塩等につき必要なことのみ多少述べておいたのであるが、本論文においてはこれらの問題を主として論じてゆきたい。第1表に示したものは単にアミン塩を溶剤の亜麻仁油に溶かして使用した結果を示すものである。インヒビターの使用量としてはアミン単体として 20

第2図 Inhibitor: $[C_{16}H_{33}NH_3]^+X^-$ による変化

条件: 20p.p.m 室温 90 hrs

p.p.m になるようにした。従つて常に同一量のアミンが腐蝕液中に存在するようにしたものである。

鉱酸でアミン塩を作る場合として HCl, HNO₃, H₃PO₄ について実験を行つたがいずれも同程度の防蝕率を示している。これらインヒビターは自体乳化分散性を有するが、概して有機酸塩と異り被膜性に乏しい。従つてアミンの無機酸塩は有機酸塩と異り水中への分散と金属表面への被膜を不断繰返していると思われる。従つてこれらの塩の防蝕状態は低級脂肪酸のアミン塩の如き薄い被膜を作っている。又これらは溶剤との構造上の著しい懸隔のために金属表面に配位した後更に亜麻仁油を引きつける機能に欠けているためかとも考えられる。

有機酸については C₂ 酢酸より C₁₈ ステアリン酸に至る偶数の炭素数を有する脂肪酸の塩を用いた結果であるが、(第2図) 酢酸塩で処理した防蝕液中には錆が沈澱せず一見完全防蝕の如くであるが、腐蝕減量からは最も悪い。すなわち鉄は液中に溶解している。又防蝕効果の上一因である乳化性については C₄—C₁₂ の酸の塩が良く、それ以上の酸の塩では良くない。この点から C₁₀ の酸のアミン塩がテストピースの減量よりする防蝕性で最高を示す原因と考えさせる。換言すれば、これは C₁₆ のアミンとカプリン酸が分散及び被膜性を総合して本腐蝕液では最も適する塩を作るためと考えられる。

[4]

本アミンインヒビターで前記の如く3モルの酸を用いたインヒビターが最良の結果であるから第1モル、第2モル目の酸としてリノール酸を用いて C₁₆ アミンと充分高温で混合し、これを第3モル目の酸として諸種の酸と

再び混じてインヒビターとなし実験した結果を次に示す

第2表 Inhibitor: $[C_{16}H_{33}NH(COC_{17}H_{31})_2]^+X^-$

酸	浸蝕率 mm/yr	浸蝕率%
ブ ラ ン ク	0.0708	—
HCl	0.0129	18.3
H ₂ SO ₄	0.0135	19.1
HNO ₃	0.0158	22.3
H ₃ PO ₄	0.0135	19.1

条件: 20p.p.m. 室温 72hrs.

即ち、第3モル目の酸として無機酸により処理した場合は、個々の結果は上昇するが相関関係に於ては前述のアミン塩と同様の結果である。又テストピース面に吸着した被膜は第3モル目の酸も有機酸のものに比して薄いように思われる。

第3図 第3モル目を有機酸とせる変化

Inhibitor: $[C_{16}H_{33}NH(COC_{17}H_{31})_2]^+[RCOO]^-$

条件: p. p. m. 室温 76hrs.

3モル目に有機酸を用いて抑制剤となせる場合については、アミン塩と大体同様の傾向を示すのであるが、全般的に高級の脂肪酸が良い傾向に傾いて来る。これは第1第2モル目のリノール酸によって比較的分散性の良いインヒビターを作るためと思われる。

アミンの誘導体であるインヒビターは諸種の酸によって極性化されることが防蝕効果を上げる一因であると考え、この極性化は一般にアミン塩として与えられる極性にすべてが依存するものとは考えられない。更にインヒビター分子の立体構造或は金属表面への吸着機構にもよるものであろうが、第3モル目の酸も前実験と同じく C₁₀ の酸が用いられたインヒビターが良い結果を与える点は興味のあることであろう。

[5]

以上の如き第3モル目の酸の傾向は脂肪酸では第1及び第2モル目の酸についても同じく考えられる。然しながら一般に脂肪酸は炭素数が5~6迄の低級脂肪酸とそれ以上の高級脂肪酸とが相当諸性質を異にするので同一に取扱うのは早計にすぎないかも知れないが、比較のために C₂ 酢酸より C₁₈ ステアリン酸に至る種々の炭素数の偶数の飽和脂肪酸の3モル混合溶液物について防蝕試験を試みた。その結果、ほぼ上述の〔4〕および〔5〕の試験と類似の関係を得た。(第4図) C₈~C₁₂ 間、特に C₁₀ の炭素数の脂肪酸が最も優秀なる結果を与えた。これ等は乳化分散性に於いてすぐれている。C₁₂ ラウリン酸以上の高級脂肪酸がインヒビターの助剤として用いられた時インヒビターの融点を高くし溶剤には相当不溶であ

助剤としての有機酸による変化

第4図 Inhibitor: $[C_{16}H_{33}NH(COR)_2]^+[RCOO]^-$

条件: 20p.p.m 室温 72hrs.

る。従つて分散性が悪くなる欠点がある。然し分散粒子の大きさが影響を有すると考える被膜は油状に厚く形成される。特に乳化或は分散を必要としない場合、例えば比較的易溶な塗料潤滑油等の場合或は温度の高い場合等には効果を上げるのではないと思われる。C₄ 酪酸の如き低級脂肪酸は被膜が著しく薄く防蝕性に乏しい。

[6]

C₁₆ のアミンと C₁₀ の脂肪酸との縮合物が防蝕性が最も良い結果を与える事は先に示した如くである。而して此等の良い原因としてインヒビターの融点の比較的低い事、或は使用する酸の親水基、親油基のバランスの問題等を考え併せると不飽和脂肪酸若くは不飽和オキシ脂肪酸等を用うならば C₁₀ より更に炭素数の多いものも使用し得る。比較的入手の簡単な C₁₈ の如等について更に

実験を試みた。

不飽和酸を助剤として使用した場合の一つの利点として、二重結合に依り溶存酸素を吸収して乾性油の如く酸素橋を作り形成された皮膜を堅牢にすることが考えられる。その為に溶媒として此等の分散には比較的不利ではあるが、夫自体の効果のないベンゼンを使用し、不飽和酸として上記の酸及びそれ等の中間の不飽和度の混合物を用いた結果、第5図に示す如くその傾向として二重結

第5図 二重結合を助剤に与えたときの変化

合の増加が防蝕効果を増大せしめる結果が得られた。

亜麻仁油を溶媒として種々の二重結合を持つ上記の酸について実験を行った結果、明かに二重結合の増加により防蝕効果は増大している。且つ二種の酸の混合物を助剤としたインヒビターに於いてもそれ等の順当なる効果を示している。この様な一様な関係を示している事は、防蝕能力が疎水性皮膜をなすアルキル基に依存すると考えるならば、二重結合のためにおこる cis 及び trans の立

第6図 二重結合を助剤に与え溶媒亜麻仁油用いたときの変化溶媒: 亜麻仁油条件: 20p.p.m. 室温 72hrs.

体異性による差異が表われてもよい様に思われるが溶媒の亜麻仁油を更に被膜上に引き付けているので明かな差

を見せないであろう。この点に関しては更に乳化性の良い C_{18} のアミンの縮合物のみで cis 及び trans の酸を用いて比較を行いたい。又これ等不飽和酸によつて作られたインヒビターの有機化学的構造が抑制効果に影響を及ぼすか否かを検べるために、例えば二重結合一つのオレイン酸の3モルを用うる代りに、ステアリン酸及び二重結合2を有するリノール酸を1.5モル宛混じた酸とアミン1モルとを反応せしめた如きインヒビターを作つて実験して見た。かくの如きインヒビターも単に不飽和度のみに関して化学構造が差違を示さなかつた。即ち溶剤の影響が之れにも表われ、鉄の表面に配位したインヒビター被膜の上に組織類似の亜麻仁油の被膜を作らせて、結局インヒビターの差が表われなかつたと考えざるを得ない。

以上の関係は不飽和度の増加アルキル基の疎水性を或る程度緩和しN-原子の極性に釣合ふこと、或は融点を下げることより分散性を良くする事等が理由として考えられる。二重結合の増加が溶剤の亜麻仁油に適応することは明かで、ベンゼンを使用した場合より遙かに皮膜を厚くし、好結果を得ている。

第3表 Inhibitor: $[C_{16}H_{33}NH(COR)^+_2][RCOO]^-$

酸	浸蝕率 mm/gr.	防 蝕 率%
ブ ラ ン ク	0.0632	—
リシノレイン酸	0.00418	93.4
乳 酸	0.0168	73.5

条件: 20p.p.m. 室温 96hrs.

更にアルキル基に親水基として水酸基を持つ酸を助剤として用いたインヒビターについて、その実験を試みた。特にリシノレイン酸を用いる時に著しい防蝕性を認めた。リシノレイン酸は二重結合と水酸基を持つが、この場合乳化性が非常に良く、アルキル基に親水基を与える事が乳化分散性を良好とする結果、たとへ C_{18} の酸でも極性を与える点 C_{10} と比肩し更に C_{18} の長鎖の効果が防蝕時間を延長せしめることになつたのでなかろうか。

〔7〕

以上の如く腐蝕減量の実験で諸酸を助剤とするインヒビターの防蝕傾向を知ることが出来たが、これらインヒビターに就いて次の如き電気化学的実験に於ても全く同じ様な傾向を示している。即ち前述の実験に用いたインヒビターを用いて食塩水溶液中で同一面積を有する鉄及び銅極間を流れる電流を第7図に示せる装置で測定した。其の結果は前記実験と全く同じ順位が4時間後の電気の電流量によつて決せられる事を知つた。即ち此等の実験に於て、飽和甘汞電極を用いて測定した電位が何れのインヒビターを入れて行つた測定でも殆どその差異を認め

第7図 3%NaCl 5 lit 流速: 5cm/sec.

電気抵抗: 0.3854Ωm (20°C)

極面積: 7.5cm², 極間: 2.5cm.

得ず, 従つて電流量に多少のあることはインヒビターに被膜された地域の多少と相関々係にあることを示すものであることが判る。例えば助剤の飽和脂肪酸による差異

第8図

Acid	Acid
A Blank	F lauric
B acetic	G palmitic
C butyric	H stearic
D caprylic	I oleic
E capric	J linolenic

Inhibitor: $[C_{16}H_{33}NH(COR)_2]^+ [RCOO]^-$ 20p.p.m

による防蝕効果の差異は常に本実験の差異と一致している。たゞ不飽和脂肪酸が助剤である時に実験の初期において、電流量の増大が見られている。この段階を経て電流量は激減して4時間目以後で前実験結果と一致するのであつて、この点は明らかにインヒビターの立体構造上から来る特性ではないかと考えられるもので、今後の研究に興味を有するものであろう。たゞこの電氣的測定結果は開始より6時間の間の電流の変化のみをプロットしたものであるから前記実験の如き長時間を経過せるものの結果と直ちに一緒にして良いものか判らないが、6時間後にテストピースの腐蝕量を測定したものと良く

一致した。たゞ6時間位の腐蝕量はやゝもすると天秤の感度外で論ずる恐れのあるために、本記述中では省略することにした。

[8]

以上の結果から n-hexadecylamine を主剤としたインヒビターでは、これに2ないし3モルの $C_8 \sim C_{12}$ なかんづく C_{10} の飽和脂肪酸と加熱溶融したものが良く、低級脂肪酸のそれは防蝕性が乏しく、又高級飽和脂肪酸は

第4表 Inhibitor: $[C_{16}H_{33}NH(COR)_2]^+ [RCOO]^-$

酸	浸蝕率 mm/gr	防蝕率%
ブランク	0.0068	—
カプリン酸	0.00740	89.1
リノレン酸	0.00808	88.1
リシノレイン酸	0.00337	95.2

条件: 20p.p.m. 室温 72hrs

分散性が悪い。然し高級脂肪酸も二重結合あるいは他の親水基を持つことによりこの欠点を補う事が出来る。すなわち、不飽和酸では二重結合の増加と共に防蝕性は増大する。以上の諸実験から得られる最も効果のあるカプリン酸、リノレン酸及びリシノレイン酸を助剤とするインヒビターの同時実験の結果を第3表に示す。これによれば、カプリン酸とリノレン酸はほぼ同程度の防蝕性を有している。これは10の炭素数を有するカプリン酸と3つの二重結合を持つ炭素数18のリノレン酸とが助剤として大体同様な性質をインヒビターに与えることを示している。二重結合及び水酸基を持つリシノレイン酸は乳化性及び皮膜性にすぐれている。

助剤としての酸については C_{16} のアミンでは上述の結果であるが、アミンの鎖の長さあるいは第一級アミンのみでなく、第二級又は第三級アミンにより更に影響を受けるであろう。幸に $C_8 \sim C_{18}$ の諸アミン類についても研究の緒についているので近く報告出来ると考えている。

文 献

- 1) 藤井晴一: 防蝕技術資料 1, No. 6, 39(1952).
- 2) 藤井晴一: 荒牧国次: 防蝕技術資料, 2, No.3, 230 (1953).
- 3) Mann, Laurer & Multin: Ind. Eng. Chem. 28, 59, 1048 (1936).
- 4) N. N. Suborov: Oceanographical Tables, p. 208 (1931) Moscow.
- 5) W. A. Zisman: Ind. Eng. Chem. 45, 1406 (1953).
- 6) S. Kaufman, C. R. Singleterry: J. Phys. Chem. 56, 604 (1952)