アミン類を主剤とする防蝕剤の研究(第9報)*

極性、非極性液中の Cis 型並びに Trans 型インヒビター

藤井 晴一** 石田 拓** 宮沢 徹二**

Studies on Amine-Type Corrosion Inhibitors (9th Report)

"Cis" - or "Trans" - Inhibitors in Polar or Non-Polar Media

Seiichi Fujii, Hiroshi Ishida and Tetsuji Miyazawa

"Cis"-inhibitors (consisting of sec.-oleylamine and oleic acid) and "trans"-inhibitors (consisting of sec.-elaidylamine and elaidic acid) are examined.

The former are more effective against the corrosion of dipped mild steel than "trans"-inhibitors,

when they are duly dispersed in corrosive media. But "trans"-inhibitors are more effective additives for rust-preventive oil than "cis"-inhibitors, because the metal wetted by the oil containing "trans"-inhibitors is more repellent.

1. 緒 言

われわれは既報¹⁾において、炭素数を異にする脂肪族アミンを主剤とするインヒビターについて、その効果を検討してきたものであるが、インヒビター分子は、常にその金属面上に吸着する機能をもつ原子団と、その原子団に着いて金属面に遮蔽効果を与える炭化水素基の、それぞれの分業的效果で防蝕をはたしていることを知った。このインヒビターの金属面への吸着にあずかる官能基は、いずれもN-原子を中心にし、炭化水素基の長短の差こそあるが、金属面への吸着は本質的に差のないものと判断している。そこで防蝕効果は、主としてそのN-原子につく炭化水素基の遮蔽効果の差に起因するものと考えうるであろう。しかるに、その炭化水素基は、その長いもののほど遮蔽面積も広いと考えさせるが、長いものは分散性に乏しく、ために吸着機能を失わしめる場合も生じる。その欠点を補うために炭化水素基に二重結合を導入した。その長さを維持し、その二重結合の親水性から、分散性をも与えるが、一つの二重結合には第1図に示すように、常に立体的な二つの異性体のあることは衆知の事実である。かかる2種の炭化水素基が防蝕効果に与え

る影響を検討するために、第二級 Oleylamine (cis 型) と第二級 Elaidylamine (trans 型) をそれぞれ合成することができたので、それらについて報告を行う。

第1表 両アミンの性質

	沸 点	融 点
sec.-Oleylamine	280°C/4mmHg	67.5°C
sec.-Elaidylamine	280°C/4mmHg	68.5°C

既報²⁾に多少かかる問題に言及したが、防錆油添加剤としては"trans"型インヒビター、腐蝕性水溶液に添加する場合には"cis"型インヒビターが良い。防錆油をほどこして、なお腐蝕が進行するときは、その主原因の一つに、防錆油を透して金属面に、水と酸素の接近が考えられるが、かかるインヒビターは無極性溶媒から金属に配位し、配位後は水に対して分散性の悪いものが優位であると、考えられるけれども、上記二つのアミンはその水に対する分散性の差というよりも、むしろtrans型の方がその炭化水素基によるインヒビターの溶媒の吸引に役立って、インヒビターが金属と溶媒との中間に存在して両者の接着剤的效果を果すものであろう。もちろんインヒビター分子自体もその撥水性を発揮して、防蝕効果をはたすのは言をまたない。次に実験結果から、それらの事実を検討したい。

2. 両型インヒビターの海水中並びに塩酸中の防蝕効果

2.1 インヒビター

従来と同じく、第二級アミン1molを主剤に、助剤の

cis 型 trans 型
第 1 図

* 昭和31年4月本委員会並びに日本化学会(京都)で発表

** 鹿児島大学工学部(日吉)

脂肪酸を 1.5~2 mol と混じ、150°~180°C に 1 hr 保ったものを、インヒビターとした。その組成は第2表

第2表

A:	sec.-Oleylamine-Stearic acid
B:	sec.-Oleylamine-Elaidic acid
C:	sec.-Oleylamine-Oleic acid
D:	sec.-Elaidylamine-Stearic acid
E:	sec.-Elaidylamine-Elaidic acid
F:	sec.-Elaidylamine-Oleic acid
G:	sec.-Stearylamine-Stearic acid
H:	prim.-Stearylamine-Stearic acid

に示すごとくで、いずれも炭化水素基は直鎖の炭素数18のものである。主剤の第二級アミンは先にも記したように、一つの二重結合をもってそれぞれ異性体の関係にある第二級 Oleylamine, 第二級 Elaidylamine を用い、助剤には飽和の脂肪酸として Stearic acid 並びにアミンと同じく異性体の関係にある Oleic acid (cis 型), Elaidic acid (trans 型) の三者を用いた。したがって、いずれのインヒビターも N-原子を中心に同炭素数、すなわち同じ長さの炭化水素基をもつ。中でも、インヒビター C はいわば cis 型であり、E は trans 型のインヒビターとも称すべきで、それぞれ第1図左並びに右に相当する。なお、A, B, D および F は “cis”-amine-“trans”-acid, “trans”-amine-“cis”-acid に組合わせたもので、インヒビター分子の炭化水素基の中央から屈曲したものと、直線的なものの双方を有しているものと考えうる。G, H は既報のものであるが比較のために試料とした。これらのインヒビターは自身では海水中に分散がほとんど不可能であるから、必要に応じて、それ自体では防蝕効果のない灯油、中性乳化剤を用いている。したがって、防蝕効果は、それらの分子にのみ依存するもので、たとえば溶媒をアマニ油³⁾等にした場合のように、溶媒も積極的に防蝕効果をあげうるものではない。ただ

第2図
室温 68 hr, 人工海水

2.2 防蝕効果の測定とその考察

第2図に示すように、従来と同じ方法で人工海水中で、従来と同形の軟鋼試験片で防蝕率を測定した。それ

ぞれの防蝕率の差の最も良くわかる点と判断して、実験を中止するため、室温、68 hr の浸漬試験となった。しかし防蝕率の大きな差として表わすことはできなかったが、塩水浸漬では、常に第二級 Oleylamine 主剤の方が、第二級 Elaidylamine 主剤のものよりすぐれている。また同じアミンの中でも、助剤の酸が Oleic acid, Elaidic acid, Stearic acid の順に防蝕率を低下させる。結局、インヒビター分子中に、cis 型炭化水素基の多いものほど防蝕率をあげている。分子模型から、インヒビターの分子構造を考えてみても、直線的な炭化水素基である、Elaidyl 基, Stearyl 基がほぼ同じような効果しか示さないのに反して、常に屈曲型の炭素結鎖のものが多少ではあるが優位にあり、その極例 cis 型インヒビターで最良で、trans 型インヒビターが最悪である。先にも記したように、cis 型インヒビターの炭化水素基の N-原子との反対端は中央部の炭素結鎖の屈曲の

第3図
5% HCl, 50°C, 5 hr

ために、金属面にほとんど付着し、直線的な trans 型炭化水素基の金属から遠のかんとするのと金属の遮蔽様式を異にしている。後者はおそらく、隣接分子の炭化水素基と作る疎水網で防蝕効果をあげるであろうが、cis 型では単分子でよくその遮蔽面に腐蝕性物質の接近をもはばむことができる。この差が第2図に示されるが、同じ結果が、第3図に示した 5% 塩酸中の防蝕率にも表われている。しかし、塩酸溶液中では、インヒビターの量の多いほど、その効果が急上昇するのは、塩水中の溶存酸素等の腐蝕性物質の濃度に比して、塩酸濃度が著しく高いために、被膜形成完了以前の腐蝕量がその主たる腐蝕量になるためで、そのためにはインヒビター濃度の高いほど、換言すれば、金属面の至近の距離に存在して被膜形成が迅速に行われるためである。既報⁴⁾において飽和炭化水素基をもったインヒビターでは、第二級アミンを主剤にすると、最も迅速に吸着されて行くことを指摘しておいたが、これらの不飽和第二級アミンでも、その点は全く同様で酸処理以前にインヒビターによる金属の前処理¹⁾を必要とする。

2.3 これらインヒビターの塩水中之での金属への被膜

第3報⁵⁾に記した方法、装置をそのまま用いて、これらインヒビター 20 ppm を添加した 3% 食塩水中に浸した Cu-Fe 間の 30°C における電流を測定した。この

程度のインヒビターの添加は金属の表面電位に変化を与えず、甘汞電池を基準にして、 $-0.50 \sim -0.525$ mV の範囲で一定している。したがって測定した電流は被膜を受けない金属面積と比例していると考えうる。第4図は時間の経過と電流量を示すものであるが、添加インヒビタ

第4図
防蝕剤添加量 20ppm, 測定温度 30°C

一はいずれも第二級アミン系であるために、その一定化に要する時間は短く、おおむね 30 min を要しない。本実験においても、インヒビターEに見られるごとく、金属面に吸着を完了するのは第一級アミンを主剤とする場合に比して著しく早い。しかるにインヒビターCを与える曲線は prim-Oleylamine-Oleic acid のインヒビターのものと一見同じ形を示している。しかし、これを時間の経過と共に見ると、電流の最大時（ふくらみの頂部）が前者では、スタートから約 15 min 位の後に達するに反し、後者では約 1 hr 後にくる。またこの電流曲線が横軸と平行に達するまでに、前者は約 2.5 hr 後者では約 4 hr を要している。既に第一級アミン系と第二級アミン系でその主たる差違、金属への吸着に遅速のあることは明らかにしたところで、cis 型第一級アミン系と cis 型第二級アミン系の両インヒビターの示す曲線は、後者の吸着が迅速であること以外に差のないように考えられる。すなわち、一時は屈曲している炭化水素基と金属面との間の空間に閉込められた腐蝕性物質のための反応で、腐蝕量は一時的に増大する。しかし、閉込められた腐蝕性物質の消滅は、接する液から直接に金属を浸すことがなければ電流は急に減少することによって表われる。Cis 型インヒビターが吸着されている金属面では、その炭化水素基の遮蔽面では腐蝕は進行せず、未吸着部分で腐蝕のある部分が電流に表われる。換言すれば、cis 型インヒビターの炭化水素基は、単独分子でも遮蔽効果を与える。これに反して、インヒビターE、あるいは既報の prim-Elaidylamine-Elaidic acid のごとき、trans 型インヒビターでは、その遮蔽効果を与える炭化水素基は、その吸着基と反対の一端は、金属と遠くのように位置するために、その単独分子では遮蔽効果を与えることはできない。それらが遮蔽効果を与

えることのできるのは、隣接分子が吸着され、隣接分子の炭化水素基と共同して、初めてその両炭化水素基で囲むことのできる金属面を防護する。このように考えるとき、cis 型炭化水素基、trans 型炭化水素基の双方をもたされたインヒビター B, F が常に C, E の中間的効果を示す点、またその電流曲線の形などに、説明が与えられるのではなかろうか。

3. それらインヒビターの炭化水素油中の挙動

腐蝕水溶液中にインヒビターを添加して、金属を防蝕しようとするときは、金属の表面に吸着されるインヒビター分子と、吸着されない液中に分散し金属表面のインヒビター分子の脱離個所を補充せんとする分子の二様の働きが、インヒビターの効果を決定する。しかしインヒビターを添加した炭化水素油中に金属を浸し、あるいはかかる炭化水素油をぬりつけて、防蝕をはかることもあるが、かかる際の防蝕効果とインヒビター分子の構造との関係はどうであろう。

概して、上記のようなときのインヒビターは効果のすぐれたものほど、⁶⁾ 長鎖アルキル基を必要とし、その炭化水素中の溶解度は減少する傾向にあるが、インヒビターに二重結合の導入は、同炭素数インヒビターの中では低融点のものともなり、溶解度も増す傾向にあって、添加量を増すことができる。かかる意味で次のごとき実験を行った。現在インヒビターがその極性基で金属に吸着して被膜を形成する場合は単分子被膜⁷⁾であると信じられているが、その単分子被膜の上に無極性溶媒がさらに吸着されるであろうから、その剝離の難易も当然問題となり、それらの差を防蝕効果として表わすことも可能であろう。

3.1 水蒸気試験

タービン油中に、一定量のインヒビターを混じて 70°C に加熱する。一応均一化することができるが、長時間放置すると、添加量の多いときには析出するおそれもあるので、その析出しない範囲で実験を行った。すなわち、インヒビターを含むタービン油中に試験片(先の実験と同一のもの)を一定時間浸し、それらを引上げ油滴が落ちなくなるのを認めて、ナイロン糸で実験器中に吊

第3表 水蒸気試験 (36hr, 50°~55°C)

添 加 剤	防 蝕 率	
	1 % 添加油	5 % 添加油
B	85%	96%
C	77	99
E	74	98
F	64	96
G	98	99
H	95	—

す。実験器は深い容器で、その底部に水を入れ下部より加熱する。試験片はその容器の中央部に吊され、下からの水蒸気に不断接触する。試験片の付近は 50~55°C に保つようにし、容器の上部は開放して空気の流通をはかった。第3表は、それぞれインヒビター 1%, および 5% を添加したタービン油中に浸した試験片の 36 hr 試験の結果である。5% 添加油に濡らした試験片では、ほとんど腐蝕は起らないが、1% 添加油に濡れた試験片では、インヒビターが、飽和炭化水素基、trans 型炭化水素基、cis 型炭化水素基をもつものの順に腐蝕量が増す。すなわち、炭化水素基の一端が金属から離れて存在するインヒビターが有利であることがわかる。このような実験では、インヒビターは試験以前に金属面に一分子層を形成し、その上にタービン油を引きつけていると考えられ、腐蝕液中のごとく腐蝕液中からの脱離個所への補充の分子はないのであるから、吸着基を同じくするこ

第5図 水蒸気試験
5%添加油

れらインヒビターの差違は、主として炭化水素基の差と考えられる。要するに、炭化水素基がタービン油とからまった疎水網で、腐蝕性物質の金属面に接近するのを妨げるのであって、タービン油の吸引の強いものが防蝕効果をあげる。この事実、5% 添加油について、同じ実験方法から腐蝕の進行をしらべ

3.2 塩水試験

前項と同様に、インヒビターを含むタービン油中に浸して引上げた試験片を、10% 食塩水中に浸して、その腐蝕状態をしらべた。この際、インヒビターが試験片から離脱して液中に分散し、再び金属片に吸着を受けて防蝕を行う場合もありうるが、タービン油中には分散剤を含まず、食塩水も分散には難しい10%濃度を用いている。実験中離脱した油分をみると、凝集して水面に浮遊して

いるので、離脱後再度防蝕に寄与するものはないと考えうる。第4表はその結果である。先の水蒸気試験と同様

第4表 浸漬試験 (10%食塩水)

添加剤	1% 添加油		5% 添加油	
	52 hr, 10~15°C		48 hr, 25°C	
	侵蝕量	防蝕率	侵蝕量	防蝕率
A	6.3mg	65%	—	—
B	8.8	51	8.1mg	30%
C	8.7	52	9.1	22
D	5.9	68	—	—
E	8.5	53	7.2	38
F	9.3	48	9.1	22
H	1.5	92	—	—

な結果で、インヒビターは cis 型が悪い。Trans 型あるいは飽和のものが良い結果を与える。

そのもの自身では、このような条件下でほとんど防蝕力のないタービン油も、その中にインヒビターを含むと、防蝕力を生ずるのは、インヒビター分子が金属とタービン油との間に介在して、一端では金属に、他端ではタービン油を吸引していて、腐蝕性物質の金属面への接近を抑制する。その金属への吸着は、その官能基を同じくした物質であるから、防蝕力の差は炭化水素基の差と判断して良い。5% の添加油について、上と同様の実験で10%食塩水中の腐蝕の進行をしらべた。第6図に示すように、常に trans 型インヒビターが cis 型にまさる。

第6図 浸漬試験

Trans 型は 20 hr の耐蝕であるに対し、cis 型は 10 hr である。この塩水がまずタービン油層を剝離し、続いてインヒビター分子を剝離して腐蝕が進行するとも考えられるがこれら第二級アミン系インヒビターでは、それ程の差はなく、やはりインヒビターのタービン油の吸引の差と考えたい。なお、腐蝕の進行が始まると、添加油、無添加油の差はなく、同程度の腐蝕を示すことは興味のあることであるが、さらに実験の必要があろう。

4. アミンのニッケルに及ぼす影響

ここに用いた不飽和アミン類はその対応するニトリル

第 7 図

から、金属ニッケルによる接触還元で得られる。その還元反応は次式に示すように進行するはずであるが、それに従わず、二重結合の水素化がアミン被膜のために妨害されている。

上式の反応条件は二重結合とニトリル基のニッケルによる接触還元的一般例である。しかるに、実際には第7図に示したように、二重結合に水素化は行われず、得られるものは、ほとんど、ここに使用した不飽和アミンである。飽和アミンが、反応の初期に生成して、そのためにニッケルは被膜をうけ、二重結合の水素化の温度では触媒能を失い、ニトリルの水素化温度で、その機能を示すものであろう。よって生成物は不飽和アミンとなる。

後 記 本実験に使用したタービン油は昭和石油株式会社のご好意によった。記して感謝の意を表わす。

(昭和31年10月1日受理)

文 献

- 1) 藤井晴一, 荒牧国次: 防蝕技術, **5**, 85 (1956)
- 2) " " " " **4**, 26 (1955)
- 3) 藤井晴一, 荒牧国次, 外: " **3**, 122 (1954)
- 4) 藤井晴一, 荒牧国次: " **4**, 124 (1955)
- 5) 藤井晴一, 荒牧国次, 上原一郎: " **3**, 73 (1954)
- 6) 宮川一郎: 潤滑 **1**, 109 (1956)
- 7) N. Hackerman & A. H. Roebuck: Ind. Eng. Chem., **46**, 1482 (1954)

新 刊 紹 介

“Korrosionstabellen nichtmetallischer Werkstoffe” F. Ritter, Springer-Verlag, Wien 1956
232 pp., 6 $\frac{1}{2}$ "×9 $\frac{1}{2}$ ", \$ 8.35

同じ著者によって 1952 年刊行された“Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe”の姉妹篇であり、アルファベット順に主要な腐蝕性物質について各種の天然および人造の非金属構成材の耐蝕度を表示し、耐用温度限界を付記している。

“Rostschäden und Rostschutz” B. Waeser, W. Pansegrau Verlag, Berlin, 1956
247 pp., 5 $\frac{3}{4}$ "×8", DM 28.80

鉄鋼の防蝕に関する一般的解説書で理論から実際的方法にわたり広く取扱っており、特にドイツ特許を紹介した多数の文献を引用している。

“Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe” F. Benesovsky,
Springer-Verlag, Wien, ¥ 5,100

“Basic Effects of Environment on the Strength, Scaling and Embrittlement of Metals
at High Temperatures” 120 pp. 6"×9" Am. Soc. Test. Mat., 1955, \$ 2.75

1955 年2月開催された同名のシンポジウムにおける提出論文を取りまとめて刊行したもの。

“Symposium on High-Purity Water Corrosion” 60 pp., 150×230 mm, Am. Soc.
Test. Mat., 1955, \$ 1.75

1955 年6月開かれたシンポジウムに提出された5報文を取りまとめたもの。

“Corrosion in Packaging” 92 pp., Inst. Packaging, London, 1955, 21s