



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>**Ингибиторы хлоридной коррозии арматурной стали в бетоне на основе производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина****О. А. Козадеров[✉], Д. С. Шевцов, М. А. Потапов, И. Д. Зарцын, С. Н. Грушевская, А. А. Кружилин, Е. А. Ильина, К. А. Ткаченко, Х. С. Шихалиев**ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл. 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Синтезированы производные солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина: 3-(диметиламино)пропил-1-ацетат аммония, 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноат аммония, 3-(диметиламино)пропил-1-октаноат аммония и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония. Структура молекул новых веществ надежно подтверждена с применением физических методов ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ.

С применением электрохимических методов исследования (вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия) и квантовохимического моделирования проведена оценка ингибирующего действия синтезированных веществ по отношению к арматурной стали марки 35ГС. Эксперименты проводили в водном экстракте из строительного раствора, имитирующем поровую жидкость бетона, в присутствии хлоридов в качестве активаторов питтинговой коррозии. Наиболее высокая степень защиты (до 71 %) прогнозируется для 3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония при концентрации 2.0 г·дм⁻³. Для производных с алкильным радикалом наибольшая степень защиты составляет 41–46 % в диапазоне концентраций от 0.5 до 2.0 г·дм⁻³. При этом результаты потенциодинамических измерений и квантовохимического моделирования близки. Сравнительно невысокие значения степени защиты могут быть связаны с довольно высокой концентрацией хлоридов в модельном растворе (1.00 моль дм⁻³). Предполагается дальнейшее изучение эффективности полученных веществ в мелкозернистых бетонах. Такой подход позволит оценить влияние добавок на капиллярно-поровую структуру (проницаемость) бетона и содержание хлоридов.

Ключевые слова: арматурная сталь, железобетон, ингибиторы коррозии, хлориды, производные диметиламинопропиламина

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 22-23-01144, <https://rscf.ru/en/project/22-23-01144/>

Для цитирования: Козадеров О. А., Шевцов Д. С., Потапов М. А., Зарцын И. Д., Грушевская С. Н., Кружилин А. А., Ильина Е. А., Ткаченко К. А., Шихалиев Х. С. Ингибиторы хлоридной коррозии арматурной стали в бетоне на основе производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 435–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>

For citation: Kozaderov O. A., Shevtsov D. S., Potapov M. A., Zartsyn I. D., Grushevskaya S. N., Kruzhilin A. A., Ilyina E. A., Tkachenko K. A., Shikhaliev Kh. S. Inhibitors of chloride corrosion of reinforcement steel in concrete based on derivatives of salts of carboxylic acids and dimethylaminopropylamine. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 435–444. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11393>

✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru

© Козадеров О. А., Шевцов Д. С., Потапов М. А., Зарцын И. Д., Грушевская С. Н., Кружилин А. А., Ильина Е. А., Ткаченко К. А., Шихалиев Х. С., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Проектный срок службы железобетонных сооружений должен составлять не менее 50–100 лет в зависимости от области применения и конструктивных особенностей [1]. В процессе эксплуатации, особенно в условиях повышенной коррозионной активности среды, данный параметр может существенно снижаться, из-за чего первые разрушения возникают на ранних этапах эксплуатации [2]. Существует распространенная практика плано-предупредительных и капитальных ремонтов с применением специализированных мелкозернистых бетонов [3]. Данный подход зачастую затруднительно реализовать на практике, например, из-за непрерывности производственного цикла, когда отсутствует возможность вывести из эксплуатации отдельный участок, не остановив производство полностью. Учитывая, что для крупных производственных предприятий многочасовой простой приводит к колоссальным финансовым издержкам, многократно превышающим затраты на ремонт [4], актуальной задачей становится максимальное продление срока службы железобетонных конструкций.

Основной причиной их выхода из строя является коррозия арматуры, причем вклад процессов, обусловленных агрессивным действием хлоридов на сталь, составляет более 65 % [5]. Как следствие, в наибольшей степени хлоридной коррозии подвергаются конструкции вблизи морского побережья, транспортные сооружения и дороги с обработкой антиобледенительными реагентами, конструкции химических производств по выпуску минеральных удобрений и т. д. Защита от коррозии может быть обеспечена методами первичной и вторичной защиты железобетона [6]. При этом нанесение дополнительных покрытий, пропиток и иные мероприятия по вторичной защите увеличивают сроки и затраты на выполнение работ [7]. Несмотря на то, что в специфических средах (например, при воздействии агрессивных кислот), без вторичной защиты не обеспечивается необходимая стойкость [8], мероприятия по первичной защите, подразумевающие подбор оптимального состава бетонной смеси, в общем случае выглядят наиболее удобными с точки зрения реализации.

Для повышения коррозионной стойкости стальной арматуры в бетоне распространенным подходом является применение различных добавок, снижающих проницаемость бетона [9, 10], или ингибиторов коррозии [11, 12], которые одновре-

менно могут способствовать снижению скорости коррозии стали и влиять на физико-механические свойства бетона. Для ускоренного анализа их действия применяются различные модельные жидкие растворы: насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [13–16], его модификации, близкие по составу реальной поровой жидкости бетона, а также экстракты из цемента или измельченного бетона [17, 18]. Концентрация хлоридов (C_{Cl}), вводимых для активации процесса коррозии, варьируется в достаточно широких пределах: от 0.1 до 0.9 моль·дм⁻³ (5 % масс.). При этом можно говорить о влиянии данного параметра на степень защиты, которая тем ниже, чем выше концентрация хлоридов.

Стоит отметить, что эксперименты в водных модельных электролитах позволяют оценить только истинное ингибирующее действие исследуемого вещества на арматурную сталь. При использовании в реальных бетонах защитный эффект может как значительно увеличиться за счет уплотнения бетона (эффект пластификации), так и снизиться (за счет повышения проницаемости, воздухоовлечения и т. д.).

Задача поиска наиболее эффективных ингибиторов коррозии стальной арматурной стали в бетоне, подвергающегося действию хлоридов, является достаточно актуальной. В настоящее время широко исследуются различные классы неорганических (например, нитриты, хроматы, фосфаты и др. [16–18]), органических (например, амины и карбоновые кислоты [13, 19, 20], триазолы [21], соли бензойных кислот [22], гидрохинолин и пирокатехин [23], силоксаны [24] и т. д.), природных соединений [25, 26], а также композиции на их основе [27–29]. С учетом довольно высокого защитного действия карбоновых, в том числе длинноцепочечных, кислот по отношению к коррозии стальной арматуры в бетоне, научный и практический интерес представляет исследование ингибирующих свойств их производных.

Цель работы – синтез и оценка ингибирующего действия новых производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина по отношению к низкоуглеродистой арматурной стали в водном растворе, моделирующем среду бетона, в присутствии хлоридов.

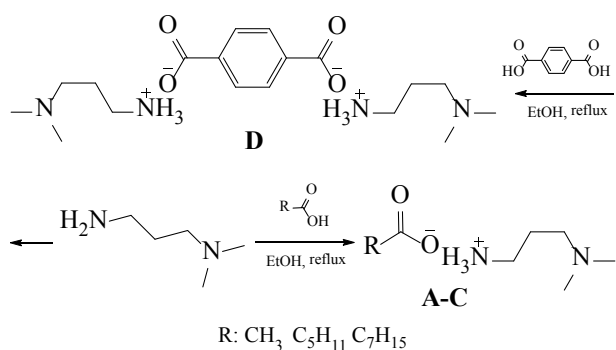
2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез и анализ производных диметиламинопропиламина

В качестве потенциальных ингибиторов хлоридной коррозии стальной арматуры в бетоне железобетона, была получена серия аммоний-

ных солей диметиламинопропиламина с некоторыми карбоновыми кислотами (табл. 1), различающимися, в том числе, длиной углеводородного радикала. Все использованные реактивы приобретены в компании Acros Organics.

Синтез проводили по следующей методике: смесь 1 моль кислоты и 1 моль амина (2 моль при синтезе **d**) в 50 мл этилового спирта кипятили до полного растворения компонентов. Контроль за полнотой проведения реакции осуществляли по универсальному индикатору и с применением тонкослойной хроматографии. После завершения процесса нейтрализации полученный гомогенный раствор упаривали от растворителя на ротационном испарителе. Схема процесса представлена ниже:



Для анализа получаемых аммонийных солей использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения при электрораспылительной ионизации (ВЭЖХ-НRMSESI) в сочетании с УФ-детектированием. Устрой-

ство состояло из жидкостного хроматографа Agilent 1269 Infinity и времяпролетного масс-детектора высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS. Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта. Спектры ЯМР¹H регистрировали на спектрометре Bruker AV600 (600,13 МГц) в DMSO-d₆, внутренним стандартом был TMS. ИК-спектр записан на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 с использованием приставки НПВО Platinum ATR (Bruker), оснащенной алмазной призмой, в диапазоне частот от 4000 до 400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Результат получен путем усреднения 16 сканов.

Установлено, что в отсутствие катализаторов при кипячении в этиловом спирте эквимольных количеств диметиламинопропиламина и карбоновых кислот протекает реакция нейтрализации с практически количественными выходами соответствующих аммониевых солей. Это подтверждается данными LC/MS-спектрометрии, ЯМР¹H-, ИК-спектроскопии.

3-(диметиламино)пропил-1-ацетат аммония (a). Выход 95 %, вязкая янтарная жидкость. ¹H ЯМР (δ): 1.84–1.91 (m, 2H 1CH₂), 2.22 (s, 3H CH₃), 2.37–2.41 (s, 6H 2CH₃), 2.60–2.67 (m, 2H 1CH₂), 2.90–2.97 (m, 2H 1CH₂). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H), 1700–1750 (C=O), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂). Найдено, m/z: 163.1162 [M+H]⁺. Вычислено, m/z 163.1368 [M+H]⁺.

3-(диметиламино)пропил-1-гексаноат аммония (b). Выход 96 %, вязкая янтарная жидкость. ¹H ЯМР (δ): 0.89–0.90 (t, 3H CH₃), 1.20–1.23

Таблица 1. Список исследованных ингибиторов

Обозначение	Наименование	Формула
a	3-(диметиламино)пропил-1-ацетат аммония	
b	3-(диметиламино)пропил-1-гексаноат аммония	
c	3-(диметиламино)пропил-1-октаноат аммония	
d	3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония	

(*m*, 6H 3CH₂), 1.85–1.90 (*m*, 2H 1CH₂), 2.35–2.43 (*s*, 8H 2CH₃+βCH₂), 2.61–2.65 (*m*, 2H 1CH₂), 2.91–2.92 (*m*, 2H 1CH₂). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H), 1700–1750 (C=O), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂). Найдено, *m/z*: 218.1862 [M+H]⁺. Вычислено, *m/z*: 218.1994 [M+H]⁺.

3-(диметиламино)пропил-1-октаоат аммония (с). Выход 94 %, вязкая янтарная жидкость. ¹H ЯМР (δ): 0.87–0.91 (*t*, 3H CH₃), 1.19–1.86 (*m*, 14H 5CH₂+βCH₂+CH₂), 2.25–2.33 (*s*, 6H 2CH₃), 2.60–2.63 (*m*, 2H CH₂), 2.92–2.94 (*m*, 2H CH₂). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H), 1700–1750 (C=O), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂). Найдено, *m/z*: 246.3154 [M+H]⁺. Вычислено, *m/z*: 246.2307 [M+H]⁺.

3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония (d). Выход 85 %, белое кристаллическое вещество, *mp* = 273–275 °C. ¹H ЯМР (δ): 1.84–1.91 (*m*, 4H 2CH₂), 2.41–2.45 (*m*, 12H 6CH₂), 2.64–2.71 (*m*, 4H 2CH₃), 2.90–2.97 (*m*, 4H 2CH₂), 7.92 (*d*, 4H, аром). ИК-спектр (см⁻¹): 3300–3400 (OH + N⁺-H), 2150–2200 (N⁺-H), 1550–1600 (COO⁻ + C-O-H), 1550 (N⁺H), 1400 (N⁺H), 900–1150 (CH₂), 750–800 (CH₂), 500–600 (C-H аром). Найдено, *m/z*: 370.1290 [M+H]⁺. Вычислено, *m/z*: 370.2580 [M+H]⁺.

2.2. Оценка защитного действия

Для оценки защитного действия синтезированных соединений использовали комплекс электрохимических методов и квантовохимические расчеты.

Образцы низкоуглеродистой стали 35ГС прямоугольного сечения применяли в качестве рабочего электрода. Все поверхности, за исключением рабочей, армировали в эпоксидную смолу. Насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (х.с.э., потенциал +201 мВ относительно стандартного водородного электрода) размещали в отдельном сосуде, соединенном с электрохимической ячейкой электролитическим ключом на основе агар-агара, заполненным насыщенным раствором KNO₃. Потенциалы в работе приведены относительно х.с.э. Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

В качестве рабочего раствора применяли водный экстракт из порошка цемента (соотношение однократно дистиллированной воды и порошка цемента 1:10 по массе, экстракция в течение 24 ч с последующей фильтрацией, pH 12.5–13.0). Электрохимические измерения про-

водили в трехэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными электродными пространствами при температуре 23±3 °C в условиях естественной аэрации, в присутствии активирующей добавки NaCl с концентрацией 1.00 моль·дм⁻³ (контрольный эксперимент), а также при добавлении исследуемых веществ.

Рабочий стальной электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой и обезжиривали химически чистым изопропиловым спиртом. Плотность тока *i* рассчитывали делением регистрируемой силы тока *I* на геометрическую площадь рабочего электрода (2.25 см²).

Плотность тока коррозии (*i*_{cor}) определяли методом поляризационного сопротивления (PR) по Ф. Мансфельду [30]. После установления стационарного значения потенциала свободной коррозии (*E*_{cor}) в течение 30 минут регистрировали поляризационную кривую с помощью потенциостата IPC-Pro в потенциодинамическом режиме (скорость сканирования потенциала 0.2 мВ·с⁻¹) в диапазоне от *E*_{cor}–30 мВ до *E*_{cor}+30 мВ.

Способность исследуемых веществ снижать скорость коррозии оценивали по величине степени защиты, которую рассчитывали по формуле:

$$Z_i = \frac{i_{\text{cor},0} - i_{\text{cor},\text{inh}}}{i_{\text{cor},0}} \cdot 100 \%,$$

где *i*_{cor,0} и *i*_{cor,inh} – плотности тока коррозии в контрольном эксперименте и в присутствии ингибитора соответственно.

Спектры электрохимического импеданса регистрировали с помощью потенциостата IPC-Pro с приставкой FRA-2 для анализа частотного отклика. После установления стационарного значения *E*_{cor} (в течение примерно 30 мин) регистрировали частотную зависимость в диапазоне от 0.01 Гц до 50 кГц в бестоковом режиме. Анализ частотной зависимости, подбор эквивалентной схемы и определение номинальных значений ее компонентов проводили в программном пакете DCS. Результаты представляли в виде диаграмм Найквиста. Эффективность ингибирования (η_{inh}) рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{inh}} = \left(1 - \frac{R_{p,0}}{R_{p,\text{inh}}} \right) \cdot 100 \%,$$

где *R*_{p,0} и *R*_{p,inh} – поляризационное сопротивление в контрольном эксперименте и в присутствии ингибитора соответственно.

Оптимизация геометрии молекул исследуемых ингибиторов проводилась в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP с базисом 6-311+G(d,p) в пакете Gaussian 09. Оптимизированная геометрия молекул характеризуется отсутствием отрицательных частот колебаний и, следовательно, отвечает минимальному значению на поверхности потенциальной энергии. Кроме того, чтобы найти пять самых низких электронных возбуждений, были выполнены расчеты TDDFT (time-dependent density functional theory) для оптимизированной геометрии. Энергии граничных молекулярных орбиталей (HOMO и LUMO) использованы для прогнозирования эффективности ингибирования молекул. В рамках ограничения теоремы Купманса они задаются следующими формулами:

$$-E_{\text{HOMO}} = IP \text{ и } -E_{\text{LUMO}} = EA.$$

Здесь IP – потенциал ионизации, EA – сродство к электрону. Ингибирующий эффект оценивали по значениям химической жесткости:

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}$$

и мягкости:

$$\sigma = \frac{1}{\eta}.$$

3. Результаты и обсуждение

3.1. Потенциодинамические измерения

Вещество **a** не оказывает значительного влияния на потенциал свободной коррозии низкоуглеродистой стали в присутствии хлоридов во

всем исследованном диапазоне концентраций (с учетом точности определения) (табл. 2). Введение же веществ **b-d** смещает E_{cor} в область положительных значений на 35–80 мВ, что свидетельствует о преимущественном влиянии на анодную парциальную реакцию окисления металла [31]. Это также подтверждается при сравнении начальных участков поляризационных кривых (ПК). Так, для веществ **a, b** катодные участки ПК для всех концентраций ингибитора C_{inh} практически совпадают с контрольной. На анодных же участках при $C_{\text{inh}} \geq 1.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ наблюдается монотонное снижение плотности тока при заданном значении электродного потенциала (рис. 1а). Для вещества **b** монотонное уменьшение i на анодных участках ПК фиксируется при $C_{\text{inh}} \geq 0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ (рис. 1б).

Введение вещества **c** во всех случаях снижает плотность тока как на катодных, так и анодных участках ПК относительно контрольного эксперимента (рис. 1в). В присутствии хлоридов в концентрациях $C_{\text{inh}} = 0.5$ и $1.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ катодные участки не различимы, тогда как плотность тока на анодных участках ниже при $C_{\text{inh}} = 0.5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. Наименьшие значения i получены при $C_{\text{inh}} = 2.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Для добавки **d** при увеличении C_{inh} плотность анодного тока монотонно снижается, в то время как катодная ветвь поляризационной кривой ниже только при $C_{\text{inh}} = 1.0 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Результаты расчетов электрохимических параметров по методу поляризационного сопротивления представлены в табл. 2 и согласуются с данными анализа поляризационных кривых. В общем случае имеет место повышение степени защиты при увеличении концентрации вещества (исключение составляет **c**). Для веществ

Таблица 2. Кинетические параметры низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl в присутствии производных диметиламинопропиламина

Ингибитор	$C_{\text{inh}}, \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$	$E_{\text{cor}}, \text{ мВ}$	$R_p, \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$	$b_a, \text{ мВ}$	$b_c, \text{ мВ}$	$B, \text{ мВ}$	$i_{\text{cor}}, \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$	$Z_i, \%$
контрольный	–	–451	9.21	64.3	63.0	31.8	3.44±0.36	–
a	0.5	–439	8.49	59.9	59.9	30.0	3.52±0.28	–2
	1.0	–453	10.56	53.4	40.4	23.0	2.20±0.30	36
	2.0	–458	10.97	50.4	35.2	20.7	1.92±0.25	44
b	0.5	–414	9.60	65.6	38.2	24.2	2.54±0.28	26
	1.0	–410	11.80	64.7	33.9	22.3	1.87±0.13	46
c	0.5	–374	13.27	65.6	46.5	27.2	2.05±0.19	41
	1.0	–370	12.03	78.2	55.1	32.4	2.71±0.22	21
	2.0	–401	14.08	86.4	49.5	31.5	2.22±0.10	36
d	0.5	–398	12.13	51.2	35.2	20.9	1.73±0.21	50
	1.0	–405	17.44	46.0	27.4	17.2	0.99±0.09	71

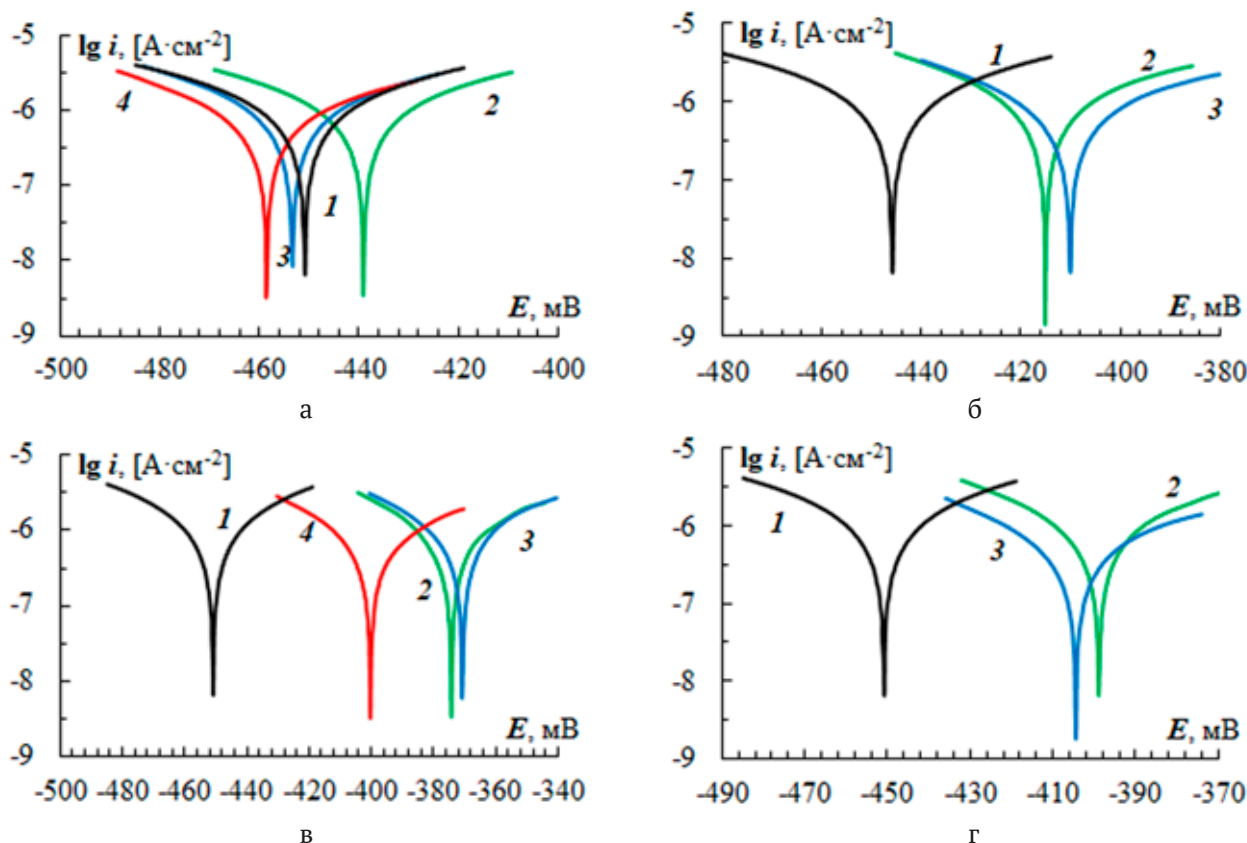


Рис. 1. Анодные и катодные поляризационные кривые низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl без ингибитора (1) и в присутствии 3-(диметиламино)пропил-1-ацетата аммония (а), 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноата аммония (б), 3-(диметиламино)пропил-1-октаноата аммония (в) и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония (г) с C_{inh} : 0.5 (2), 1.0 (3) и 2.0 г·дм⁻³ (4)

a-c значение Z_i достигает 41–46 %. Наиболее эффективным ингибитором по критерию плотности тока коррозии по методу поляризационного сопротивления является вещество **d** с показателем 71 % при $C_{inh} = 2.0$ г·дм⁻³.

3.2. Спектроскопия электрохимического импеданса

Диаграммы Найквиста для контрольных экспериментов и в присутствии исследуемых веществ имеют одинаковую форму, состоящую из искаженной полуокружности изменяющегося диаметра и линейного участка в области низких частот (рис. 2).

Диаграммы удовлетворительно описываются эквивалентной схемой, представленной на рис. 3. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

В ряду веществ **a-b** при увеличении длины алкильного радикала с C1 до C5 получено увеличение степени защиты от 9.4 до 19.9 % при $C_{inh} = 1.0$ г·дм⁻³. При дальнейшем увеличении алкильного фрагмента до C7 в диапазоне C_{inh} от

0.5 до 1.0 г·дм⁻³ не фиксируется ингибирующее действие. Однако при $C_{inh} = 2.0$ г·дм⁻³ наблюдается степень защиты более 35 %. Для вещества **d** по данным результатам EIS не выявлено влияния концентрации добавки на степень защиты. Значение Z_i стремится к 20 %.

3.3. Квантовохимические расчеты

Минимальные значения разности энергий высшей заполненной и низшей свободной орбиталей, а также абсолютной жесткости обнаружены для соединения **d** (табл. 4). Соединения **a-c** характеризуются более высокими значениями этих характеристик. Очевидно, значение мягкости в случае **d** максимально, а значит можно ожидать проявления высокой способности к адсорбции и проявлению ингибирующего действия для этого соединения. Для **a-c**, скорее всего, можно ожидать умеренного ингибирующего эффекта в присутствии таких веществ.

На рис. 4 представлена сравнительная зависимость критериев ингибирующей активности исследуемых веществ при максимальных кон-

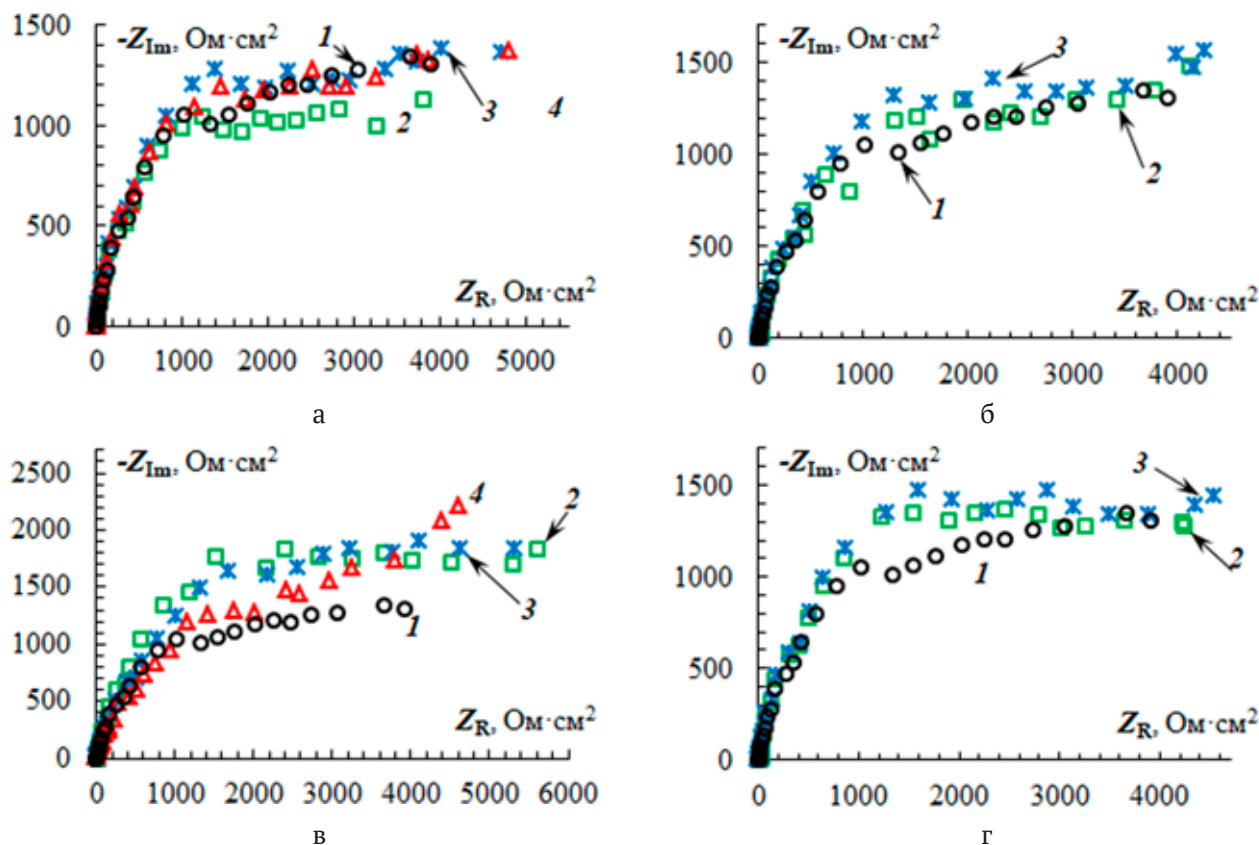


Рис. 2. Диаграммы Найквиста низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl без ингибитора (1) и в присутствии 3-(диметиламино)пропил-1-ацетата аммония (а), 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноата аммония (б), 3-(диметиламино)пропил-1-октаноата аммония (в) и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталат аммония (г) с C_{inh} : 0.5 (2), 1.0 (3) и 2.0 г·дм⁻³ (4)

Таблица 3. Результаты подбора элементов эквивалентной схемы низкоуглеродистой стали в водной вытяжке из цемента + 1.00 моль·дм⁻³ NaCl в присутствии производных диметиламинопропиламина

Ингибитор	C_{inh} , г·дм ⁻³	Элемент эквивалентной схемы					η_{inh} , %
		R_{Ω} , Ом·см ²	R_p , Ом·см ²	CPE_T , мкФ·см ⁻²	CPE_{Φ}	BW , Ом·см ² ·с ^{-0.5}	
контрольный	–	5.0±0.7	2.9±0.3	9.3±1.2	0.79±0.04	523±55	–
а	0.5	7.8±2.5	3.1±0.3	9.0±0.9	0.77±0.01	510±58	5.3
	1.0	5.4±0.5	3.22±0.11	8.2±0.3	0.80±0.02	601±77	9.4
	2.0	5.6±0.5	3.3±1.2	8.6±0.6	0.77±0.02	442±45	13.7
б	0.5	5.6±0.9	3.2±0.3	9.1±1.3	0.77±0.03	496±57	7.5
	1.0	5.8±0.8	3.6±0.3	9.0±0.7	0.79±0.02	514±47	19.9
с	0.5	6.7±0.6	2.5±0.2	13.6±1.9	0.74±0.01	498±52	-14.6
	1.0	14.7±2.2	2.63±0.6	9.8±0.5	0.76±0.02	789±66	-10.7
	2.0	8.7±1.2	4.5±0.7	10.9±1.1	0.65±0.05	752±74	35.6
д	0.5	6.6±1.5	3.6±0.3	8.3±0.5	0.79±0.03	493±34	19.8
	1.0	5.0±0.1	3.6±0.4	7.9±0.9	0.79±0.03	507±42	19.6

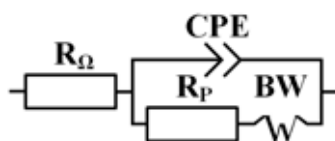


Рис. 3. Эквивалентная схема для анализа спектров электрохимического импеданса

Таблица 4. Значения квантовохимических параметров (в эВ) для базиса V3LYP/6-31G(d,p)

Ингибитор	E_{HOMO} , эВ	E_{LUMO} , эВ	HLG , эВ	IP , эВ	EA , эВ	η , эВ	σ , эВ ⁻¹
a	-6.1264	-0.1137	6.0126	6.1264	0.1137	3.0063	0.3326
b	-6.1233	-0.4133	5.7100	6.1233	0.4133	2.8550	0.3502
c	-6.1209	-0.1037	6.0173	6.1209	0.1037	3.0086	0.3324
d	-6.1290	-1.8460	4.2830	6.1290	1.8460	2.1415	0.4669

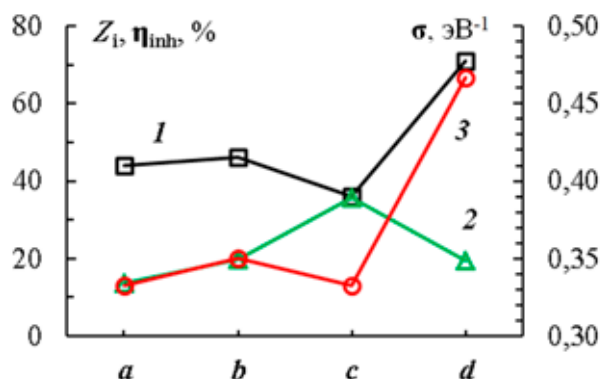


Рис. 4. Степень защиты Z_i (1), эффективность ингибирования η_{inh} (2) при максимальных из исследованных концентраций и мягкость σ (3) в присутствии 3-(диметиламино)пропил-1-ацетата аммония (а), 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноата аммония (б), 3-(диметиламино)пропил-1-октаноата аммония (в) и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталата аммония (г)

центрациях. Результаты оценки степени защиты по методу поляризационного сопротивления и мягкости по квантовохимическим расчетам изменяются симбатно. Эффективность ингибирования по методу EIS для веществ в общем случае ниже, чем по методу PR, но тренд в ряду веществ **a-c** совпадает.

В целом изученные вещества при наибольших концентрациях (1.0–2.0 г·дм⁻³) можно характеризовать как ингибиторы со средней степенью защиты. Однако стоит отметить, что эксперименты проводили в модельных жидких средах и при высокой концентрации хлоридов $C_{Cl} = 1.00$ моль·дм⁻³. При введении веществ в качестве добавок на стадии изготовления бетонной смеси можно ожидать дополнительное влияние на реологические свойства раствора и физико-механические характеристики затвердевшего бетона. При снижении проницаемости замедляется скорость проникновения агрессивных веществ через бетонное покрытие к арматурной стали, что может обеспечивать увеличение защитного эффекта. Проведение экспериментов непосредственно на образцах мелкозернистого

бетона является следующим этапом настоящего исследования.

4. Выводы

Осуществлен синтез и подтверждена структура производных солей карбоновых кислот и диметиламинопропиламина: 3-(диметиламино)пропил-1-ацетата аммония, 3-(диметиламино)пропил-1-гексаноата аммония, 3-(диметиламино)пропил-1-октаноата аммония и 3-(диметиламино)пропил-1-терефталата аммония.

С применением электрохимических и квантовохимических методов исследования оценена способность синтезированных соединений к ингибированию процесса коррозии арматурной стали в растворе, моделирующем поровую жидкость бетона в присутствии хлоридов. В целом наблюдается удовлетворительное соответствие результатов поляризационных измерений, спектроскопии импеданса и квантовохимических расчетов. Наиболее высокая степень защиты (до 71 %) прогнозируется для 3-(диметиламино)пропил-1-терефталата аммония при концентрации 2.0 г·дм⁻³. Для производных с алкильным радикалом наибольшая степень защиты составляет 41–46 % в диапазоне концентраций от 0.5 до 2.0 г·дм⁻³.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Карапетов Е. С., Шестовицкий Д. А. Прогноз срока службы железобетонных мостов на основе модели процесса карбонизации защитного покрытия. *Известия Петербургского университета путей сообщения*. 2016;1: 14–24. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25776212>
2. Samples L. M., Ramirez J. A. *Methods of corrosion protection and durability of concrete bridge decks rein-*

forced with epoxy-coated bars – Phase I. FHWA/IN/JTPR-98/15 Final Report – West Lafayette. Indiana: Purdue University; 1999. 258 p. <https://doi.org/10.5703/1288284313268>

3. Morgan D. R. Compatibility of concrete repair materials and systems. *Construction and Building Materials*. 1996;10(1): 57-67. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00060-7](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00060-7)

4. Kulinkovich E. D., Nasir M. O. Improving the efficiency of repair-technical service of production by using the concept of total productive maintenance. In: *Research and development in the field of mechanical engineering, energy and management: materials of the XVIII International Scientific and Technical conf. of students, postgraduates and young scientists*. Gomel: 2018. p. 406-409. (in Belarus).

5. Osterminski K. *Zur voll-probabilistischen Modellierung der Korrosion von Stahl in Beton: Ein Beitrag zur Dauerhaftigkeitsbemessung von Stahlbetonbauteilen*: Diss. ... Dr.-Ing., München, 2013. 211 p. Режим доступа: <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1164926/1164926.pdf>

6. Falikman V. R., Rozentahl N. K., Stepanova V. F. New Russian norms and codes on protection of building structures against corrosion. In: *High Tech Concrete: Where Technology and Engineering Meet: Proceedings of the 2017 fib Symposium, held in Maastricht*. Netherlands: 2017. pp. 2135–2143. https://doi.org/10.1007/978-3-319-59471-2_244

7. Drochytka R., Ledl M., Bydzovsky J., Zizkova N., Bester J. Use of secondary crystallization and fly ash in waterproofing materials to increase concrete resistance to aggressive gases and liquids. *Advances in Civil Engineering*. 2019; 1–12. <https://doi.org/10.1155/2019/7530325>

8. Møller V. B., Dam-Johansen K., Frankær S. M., Kiil S. Acid-resistant organic coatings for the chemical industry: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2017;14(2): 279–306. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9905-2>

9. Sharma R., Jang J. G., Bansal P. P. A comprehensive review on effects of mineral admixtures and fibers on engineering properties of ultra-high-performance concrete. *Journal of Building Engineering*. 2022;45: 103314. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103314>

10. Ban C. C., Khalaf M. A., Ramli M., ... Ameri F. Modern heavyweight concrete shielding: Principles, industrial applications and future challenges; review. *Journal of Building Engineering*. 2021;39: 102290. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102290>

11. Fedrizzi L., Azzolini F., Bonora P. L. The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides. *Cement and Concrete Research*. 2005;35(3): 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.018>

12. Shevtsov D. S., Zartsyn I. D., ... Kozaderov O. A. Evaluation of the efficiency of the Master Life CI 222

organic corrosion inhibitor additive for the protection of steel reinforcement bars in concrete. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11(4): 1583–1592. <https://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-10>

13. Gonzalez J. A., Otero E., Feliu S., López W. Initial steps of corrosion in the steel/Ca(OH)₂ + Cl⁻ system: the role of heterogeneities on the steel surface and oxygen supply. *Cement and Concrete Research*. 1993;23(1): 33–40. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90132-S](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90132-S)

14. Xu Y., He L., Yang L., Wang X., Huang Y. Electrochemical study of steel corrosion in saturated calcium hydroxide solution with chloride ions and sulfate ions. *Corrosion*. 2018;74(10): 1063–1082. <https://doi.org/10.5006/2634>

15. Vedalakshmi R., Manoharan S. P., Song H. W. Application of harmonic analysis in measuring the corrosion rate of rebar in concrete. *Corrosion Science*. 2009;51(11): 2777–2789. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.014>

16. Bertolini L., Bolzoni F., Gastaldi M. Effects of cathodic prevention on the chloride threshold for steel corrosion in concrete. *Electrochimica Acta*. 2009;54(5): 1452–1463. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.033>

17. Schieß P., Mayer T. F., Osterminski K. Influence of the chromate content in cement on the corrosion behaviour of steel in concrete. *Materials and Corrosion*. 2008;59(2): 115–121. <https://doi.org/10.1002/maco.200804160>

18. Yohai L., Vázquez M., Valcarce M. B. Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*. 2013;102: 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.180>

19. Ormellese M., Lazzari L., Goidanich S., Fumagalli G., Brenna A. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science*. 2009;51(12): 2959–2968. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.018>

20. Sagoe-Crentsil K. K., Yilmaz V. T., Glasser F. P. Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic acids. *Cement and Concrete Research*. 1993;23(6): 1380–1388. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90075-K](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90075-K)

21. Genesca J., Mendozab J., Duranb R. Conventional DC electrochemical techniques in corrosion testing. In: *XV International Corrosion Congress Manuscript submitted for publication, Metallurgical Engineering*. Mexico: 2002. 17 p.

22. Андреев Н. Н., Старовойтова Е. В., Лебедева Н. А. Ингибирование коррозии стали солями бензойной кислоты в растворах гидроксида кальция. *Коррозия: материалы, защита*. 2007;5: 29–31. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=hexspe>

23. Gedvillo I. A., Zhmakina A. S., Andreev N. N., Vesely S. S. Effect of hydroquinone and pyrocatechin on the corrosion and electrochemical behavior of steel in a model concrete pore liquid. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2019;8(3): 560–572. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-7>

24. Holmes N., O'Brien R., Basheer P. A. M. Engineering performance of a new siloxane-based corrosion inhibitor. *Materials and Structures*. 2014;47(9): 1531–1543. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0133-2>

25. Zomorodian A., Behnood A. Review of corrosion inhibitors in reinforced concrete: conventional and green materials. *Buildings*. 2023;13(5): 1170. <https://doi.org/10.3390/buildings13051170>

26. Raja P. B., Ghoreishiamiri S., Ismail M. Natural corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete – a review. *Surface Review and Letters*. 2015;22(3): 1550040. <https://doi.org/10.1142/S0218625X15500407>

27. Andreev N. N., Gedvillo I. A., Bulgakov D. S., Zhmakina A. S., Vesely S. S. On penetration of IF-KhAN-80 migrating corrosion inhibitor into cement stone. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2014;3(4): 238–245. <http://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-238-245>

28. Gedvillo I. A., Zhmakina A. S., Andreev N. N., Vesely S. S. Protection of rusted reinforcing steel in concrete by IFKhAN-85 inhibitor. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2020;9(2): 562–570. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-11>

29. Bolzoni F., Brenna A., Ormellese M. Recent advances in the use of inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete. *Cement and Concrete Research*. 2022;154: 106719. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106719>

30. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*. 2005;47(12): 3178–3186. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012>

31. Nam N. D., Van Hien P., Hoai N. T., Thu V. T. H. A study on the mixed corrosion inhibitor with a dominant cathodic inhibitor for mild steel in aqueous chloride solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018;91: 556–569. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.007>

Информация об авторах

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>
ok@chem.vsu.ru

Шевцов Дмитрий Сергеевич, н. с. кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>
shevtsov@chem.vsu.ru

Потапов Михаил Андреевич, н. с. кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1795-7605>
amidines@mail.ru

Зарцын Илья Давидович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7161-9754>
zar-vrn@mail.ru

Грушевская Светлана Николаевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7083-1438>
sg@chem.vsu.ru

Кружилин Алексей Александрович, к. х. н., н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>
kruzhilin.alexey@gmail.com

Ильина Евгения Алексеевна, аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-4825-5894>
zhenya.ali@yandex.ru

Ткаченко Кирилл Александрович, студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-4971-8921>
bioshinf1912@mail.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
shikh1961@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2023; одобрена после рецензирования 12.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.