

硫脲基咪唑啉季铵盐的合成及其缓蚀作用

王腾飞 张光华* 王帆 魏辉 孙卫玲

(陕西科技大学,教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 西安 710021)

摘要 用戊酸、羊蜡酸、油酸、二乙烯三胺、氯化苄和硫脲为原料,合成了6种咪唑啉季铵盐化合物。采用静态失重法和极化曲线法,比较了硫脲基烷基咪唑啉型季铵盐和烷基咪唑啉型季铵盐在80℃、1 mol/L的HCl溶液中对碳钢的缓蚀性能,研究了这两类缓蚀剂与无机阴离子和阴离子表面活性剂的协同作用。结果表明,硫脲基烷基咪唑啉季铵盐类的缓蚀效果明显优于烷基咪唑啉季铵盐类,硫脲基羊脂酸咪唑啉缓蚀剂的缓蚀率可达98.3%。当以羊脂酸、二乙烯三胺、氯化苄和硫脲为原料合成的硫脲基烷基咪唑啉型季铵盐化合物与I⁻质量比为1:1复配时,缓蚀效果最佳,比单独使用硫脲基烷基咪唑啉季铵盐化合物的缓蚀率提高了1.5%。

关键词 硫脲基咪唑啉季铵盐,合成,缓蚀作用,I⁻协同作用

中图分类号:O600.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)11-1291-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90869

缓蚀剂防护是一种简便、低成本和实用的防腐蚀方法。大多数有机缓蚀剂分子中均含有孤对电子和丰富的 π 电子,如O、N、S、P原子或极性基团^[1]。由于咪唑啉类化合物中含有电负性较大的N原子和不饱和双键,在钢铁表面具有较强的吸附作用,被认为是酸性溶液中的优良缓蚀剂。在酸性溶液中咪唑啉类化合物作为碳钢的缓蚀剂已有大量的报道^[2-4],但在咪唑啉类化合物上引入硫脲基的文献报道很少。本文合成了3种烷基和3种硫脲基烷基咪唑啉季铵盐化合物,采用静态失重法和动电位极化曲线法研究了在80℃、1 mol/L的HCl溶液中它们对碳钢的缓蚀作用,并考察了与无机阴离子和阴离子表面活性剂对其缓蚀作用的协同。

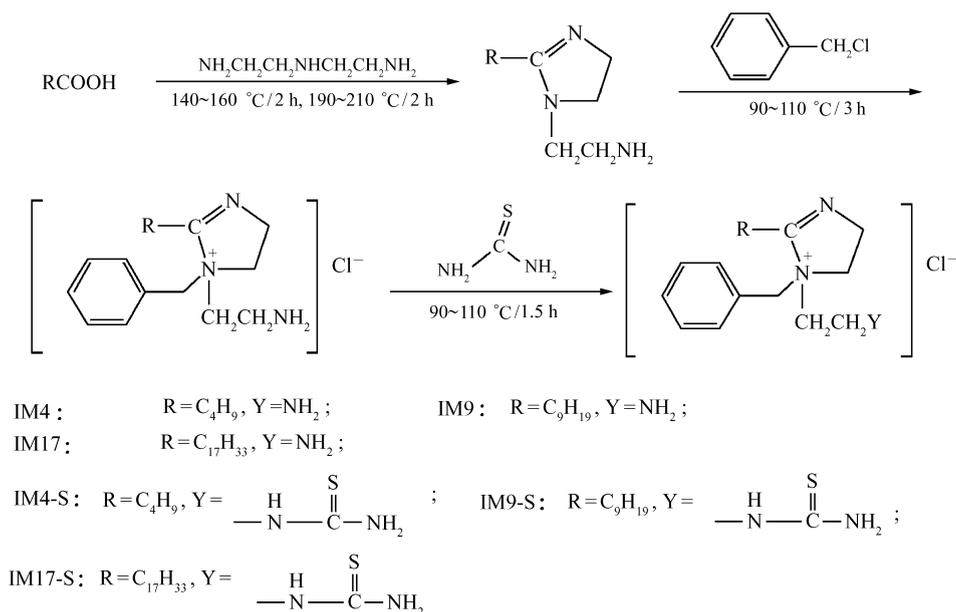
1 实验部分

1.1 试剂和仪器

戊酸、羊蜡酸、油酸、二乙烯三胺(DGTA)、二甲苯、氯化苄(BC)、硫脲、盐酸、KI、KBr、十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)均为分析纯。VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司);微机电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高科技技术有限公司)。

1.2 咪唑啉类季铵盐的合成

在三口烧瓶中加入28.4 g(0.1 mol)油酸、12.9 g(0.12 mol)二乙烯三胺、40 mL二甲苯,控温140~160℃,加热反应2 h,再升温至190~210℃环化反应2 h。冷却至90~110℃,缓慢滴加12.65 g(0.1 mol)氯化苄,保温反应3 h,得十七烯基苄基胺乙基咪唑啉氯化物^[5]。按相同摩尔比,分别用羊蜡酸、戊酸代替油酸,按同法合成相应的壬基苄基胺乙基咪唑啉氯化物季铵盐和丁基苄基胺乙基咪唑啉氯化物季铵盐,将一半的咪唑啉季铵盐产物与3.55 g(0.05 mol)硫脲在90~110℃反应1.5 h,得3种硫脲基咪唑啉季铵盐类化合物。将上述所制6种粗咪唑啉季铵盐,用丙酮和甲苯的混合溶液重结晶得到精制咪唑啉季铵盐,6种咪唑啉季铵盐均为土黄色固体。最后所得咪唑啉季铵盐的产率为90.1%。由有机酸和多胺为原料合成各咪唑啉类化合物的反应路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic routes of imidazoline quaternary ammonium salts

1.3 缓蚀性能测试

参照行业标准 DL/T523-1993, 缓蚀速率和缓蚀率按静态失重法进行测试计算。试片为经金相砂纸打磨抛光、去离子水洗涤、无水乙醇、丙酮脱脂去油后称重的标准 Q235 碳钢片。将其悬挂浸入 80 °C、加或不加缓蚀剂的 1.0 mol/L HCl 溶液中 4 h 后, 取出, 用软橡皮擦净表面腐蚀产物, 用去离子水和丙酮清洗干燥至恒重, 分别按式(1)和式(2)计算缓蚀速率 v 和缓蚀率 η 。

$$\text{腐蚀速率 } v = \frac{\text{钢片的质量损失}}{\text{钢片面积} \times \text{挂片的时间}} \quad (1)$$

$$\text{缓蚀率 } \eta(\%) = \frac{\text{未加缓蚀剂的腐蚀速率} - \text{加缓蚀剂的腐蚀速率}}{\text{未加缓蚀剂的腐蚀速率}} \times 100\% \quad (2)$$

试样缓蚀动电位扫描极化曲线, 在微机电化学分析系统上测定, 工作电极为 0.25 cm² Q235 碳钢, 辅助电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 腐蚀溶液为 1 mol/L HCl 溶液, 温度为 80 °C, 扫描速率为 10 mV/s, 测定腐蚀电流, 由式(3)计算缓蚀率。

$$\text{缓蚀率 } \eta(\%) = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \quad (3)$$

式中, I_0 为未加缓蚀剂的腐蚀电流, I_1 为加入缓蚀剂的腐蚀电流。

2 结果与讨论

2.1 硫脲基咪唑啉季铵盐化合物结构表征

以油酸、二乙烯三胺、氯化苄和硫脲为原料合成的硫脲基咪唑啉季铵盐为例, 用红外光谱表征结构。在 1494.5 和 3170.5 cm⁻¹ 处出现 N—H 的变形振动, 表明有仲胺 N—H 键的存在; 在 2925.3 和 2854.0 cm⁻¹ 处为 —CH₃ 的不对称伸缩振动和 —CH₂ 的对称振动, 在 1454.2 cm⁻¹ 处出现 —CH₃ 弯曲振动峰, 可以推测分子中存在 —CH₃ 和 CH₂; 在 1300.5 cm⁻¹ 处为 C=S 的伸缩振动; 在 1606.0 cm⁻¹ 处有 N=C 伸缩振动, 咪唑啉环上亚胺基的特征吸收峰, 在 2050.8 cm⁻¹ 处为季铵盐 N⁺Cl⁻ 的伸缩振动^[6], 可以确定合成的化合物为咪唑啉季铵盐型化合物。

2.2 合成化合物对碳钢酸性腐蚀的缓蚀性能

将 Q235 钢试片静态悬挂取出试片, 清洗后干燥称重计算缓蚀率, 于分别含有 6 种化合物的 1.0 mol/L HCl 溶液中腐蚀 4 h, 溶液恒温在 80 °C, 6 种化合物对碳钢的缓蚀率随化合物浓度的变化如

图 1 所示。从图 1 可见,各硫脲基烷基咪唑啉季铵盐的缓蚀性能均比对应的胺烷基咪唑啉季铵盐提高 40% ~ 70%,当硫脲基烷基型咪唑啉季铵盐的质量浓度为 50 mg/L 时,缓蚀率均可达 90% 以上。这主要是硫脲基团上的 S 可与 Fe 的空轨道形成配位键,而被吸附在铁表面,使金属形成的膜更加致密,因而可在溶液中抑制对钢铁的腐蚀;缓蚀率与咪唑啉季铵盐 R 基链长度有关, $C_9H_{19} > C_4H_9 > C_{17}H_{33}$,缓释作用不是疏水链越长越好。碳链太短或太长,会分别降低对金属表面的保护密度或降低以分子形态在水介质中的分配^[7]。因此,硫脲基烷基咪唑啉季铵盐的缓蚀性能明显优越于其它样品,当其在酸性溶液中质量浓度为 50 mg/L 缓蚀率可达 98.3%。

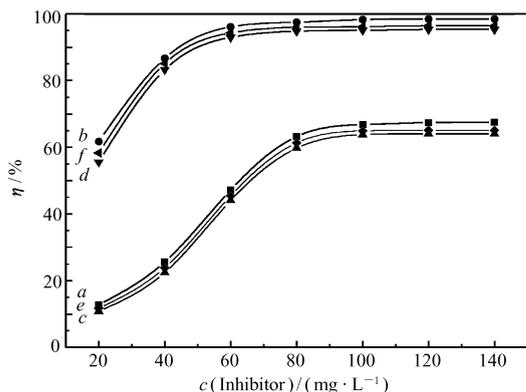


图 1 合成的缓蚀剂对碳钢 Q235 缓蚀率的影响

Fig. 1 Effect of as-synthesized inhibitor on the inhibitive efficiency of carbon steel Q235

a. IM9; b. IM9-S; c. IM17; d. IM17-S; e. IM4; f. IM4-S

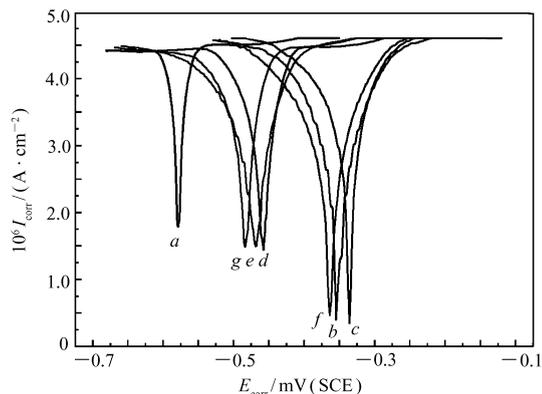


图 2 碳钢电极在含 6 种缓蚀剂的盐酸溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of carbon steel in HCl solution containing six kinds of corrosion inhibitors

a. blank; b. IM4-S; c. IM9-S; d. IM9; e. IM4; f. IM17-S; g. IM17

2.3 碳钢在 6 种缓蚀剂 HCl 溶液中的腐蚀极化曲线

在 1.0 mol/L 的 HCl 溶液中分别添加 6 种化合物,测量 Q235 碳钢片的动电位极化曲线如图 2 所示。与不加缓蚀剂溶液相比,加入缓蚀剂的溶液中试片的腐蚀电流显著降低,表明 6 种化合物均能有效地降低 HCl 溶液对碳钢的腐蚀,由极化电流 I_0 与 I_1 计算出 6 种缓蚀剂的缓蚀效率 η 和相应的电化学参数列于表 1。

表 1 碳钢电极在含 6 种缓蚀剂的盐酸溶液中的腐蚀电化学参数

Table 1 Corrosion electrochemistry parameters of carbon steel in HCl solution containing six kinds of corrosion inhibitors

	blank	IM4	IM4-S	IM9	IM9-S	IM17	IM17-S
$E_{\text{corr}}/\text{mV}(\text{SCE})$	-0.57857	-0.48353	-0.35456	-0.45752	-0.33554	-0.46852	-0.36356
$10^6 I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	56.234	30.24	2.469	27.542	2.175	31.327	2.912
$\eta/\%$	-	46.21	95.61	51.02	96.03	44.29	94.81

从表 1 可见,6 种化合物的缓蚀能力为 IM9-S > IM4-S > IM17-S > IM9 > IM4 > IM17,与静态失重法实验结果一致。加入 6 种化合物体系中试片的腐蚀电位明显正移,说明 6 种化合物对碳钢的腐蚀均为阳极吸附型缓蚀剂。

2.4 复配剂对 6 种缓蚀剂的协同缓蚀作用

质量浓度为 60 mg/L 的缓蚀剂与其它化合物复配后,在 80 °C,1.0 mol/L HCl 溶液中,对 Q235 碳钢片的缓蚀率列于表 2。从表 2 可见,加入的无机离子对缓蚀剂的缓蚀效果有明显的提高,其中 I^- 离子的效果最好。这是因为酸性溶液中,无机阴离子优先吸附金属表面,使金属表面带负电荷,从而有助于有机阳离子缓蚀剂形成吸附膜。但是加入有机阳离子表面活性剂 SDS 和 SDBS 则使缓蚀率下降,这可能是阴离子表面活性剂与咪唑啉季铵阳离子缓蚀剂生成沉淀或絮状物,降低了缓蚀剂的溶解性^[8]。

表 2 不同离子复配对缓蚀率的影响
Table 2 Effects of different anions on the inhibition efficiency (%)

Composition of M	Inhibition efficiency/%				Control group
	KI 60 mg/L	KBr 60 mg/L	SD 60 mg/L	SDBS 60 mg/L	
IM4	48.53	47.87	46.01	45.52	46.87
IM4-S	96.92	96.35	95.13	94.68	95.45
IM9	49.01	48.52	46.57	45.99	47.19
IM9-S	97.57	97.03	95.85	95.02	96.13
IM17	47.92	47.35	45.63	45.19	46.23
IM17-S	96.51	96.07	94.74	94.05	95.16

为选择最佳的复配缓蚀剂,将硫脲基烷基咪唑啉季铵盐与不同浓度 KI 进行复配,测试 Q235 钢片在 60 mg/L IM9-S 的 1.0 mol/L HCl 溶液中,80 °C 悬挂 4 h 的缓蚀率,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,咪唑啉季铵盐剂的缓蚀效果随介质中 I⁻ 浓度的增加而提高,当缓蚀剂与 I⁻ 离子的质量比为 1:1 时,缓蚀效果最佳,缓蚀率提高 1.5%。

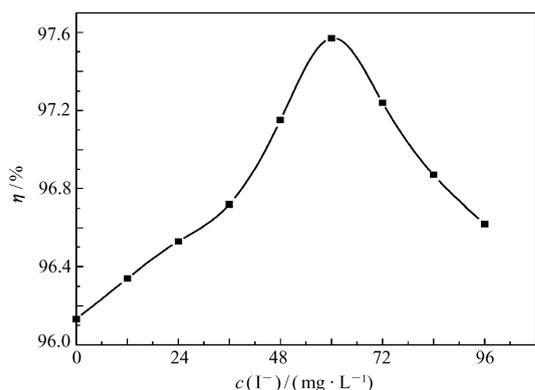


图 3 I⁻ 浓度对缓蚀率的影响

Fig. 3 Effect of I⁻ concentration on the inhibition efficiency

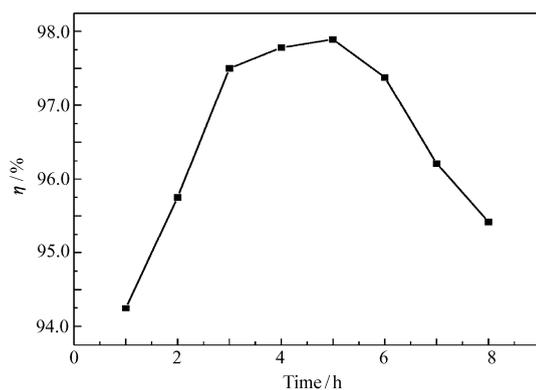


图 4 时间对缓蚀率的影响

Fig. 4 Effect of time on the inhibition efficiency

2.5 缓蚀率随腐蚀时间的变化

在 60 mg/L 的 IM9-S 与 I⁻ 离子复配比为 1:1 的 1 mol/L 盐酸溶液中,80 °C 下测定悬挂 Q235 钢片的缓蚀率随时间的变化,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,在 1~3 h 期间,缓蚀率迅速升高,至 5 h 时,缓蚀率达到最大,然后又下降。说明 IM9-S 是通过吸附在金属表面形成保护膜,阻碍 H⁺ 对金属的腐蚀。由于吸附需要一定的时间,所以初期,缓蚀率随吸附时间延长而升高。但随时间延长,吸附在铁片表面的缓蚀剂出现了脱附,吸附膜开始衰减和溶解,所以缓蚀率又开始下降。

参 考 文 献

- 1 WANG De-Hua(王的华),GAN Fu-Xing(甘复兴),YAO Lu-An(姚禄安). *Mater Prot*(材料保护)[J],2000,**33**(1): 29
- 2 ZHANG Jun(张军),LI Zhong-Pu(李中谱),ZHAO Wei-Min(赵卫民),GUO Wen-Yue(郭文跃),WANG Yong(王勇). *Acta Petrolei Sin*(石油学报)[J],2008,**24**(5):598
- 3 MA Tao(马涛),ZHANG Gui-Cai(张贵才),GE Ji-Jiang(葛际江),QI Ning(齐宁),ZHANG Qiao-Liang(张乔良). *Oil Gas Chem Ind*(石油与天然气化工)[J],2005,**33**(5):359
- 4 LIU Xia(刘瑕),ZHENG Yu-Gui(郑玉贵). *J Chinese Soc Corros Prot*(中国腐蚀与防护学报)[J],2009,**29**(5):333
- 5 YAN Hong-Xia(颜红侠),ZHANG Qiu-Yu(张秋禹),ZHANG Jun-Ping(张军平),ZHANG Yu-Fang(张玉芳),LU Min-Xu(路民旭). *Oil Gas Chem Ind*(石油与天然气化工)[J],2003,**31**(6):319
- 6 ZOU Jian-Ping(邹建平),WANG Lu(王璐),ZENG Run-Sheng(曾润生). *Structure Analysis of Organic Compounds*(有机化合物结构分析)[M]. Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2005:35

- 7 ZHANG Jing(张静), DU Min(杜敏), YU Hui-Hua(于会华), WANG Ning(王宁). *Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2009, **25**(3):525
- 8 GUO Rui(郭睿), WU Cong-Hua(吴从华), ZUO Xiao(左笑). *Surf Technol*(表面技术)[J], 2006, **35**(3):64

Synthesis and Inhibition Performances of Imidazoline Quaternary Ammonium Salts Containing Thioureido Group

WANG Teng-Fei, ZHANG Guang-Hua^{*}, WANG Fan, WEI Hui, SUN Wei-Ling

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract Six different imidazoline quaternary ammonium salts were synthesized with the use of valeric acid, decanoic acid, oleic acid, diethylenetriamine, benzyl chloride and thiourea as raw materials. The corrosion inhibition performances of quaternary ammonium salts of thioureido alkyl imidazoline and alkyl imidazoline on carbon steel in 1.0 mol/L HCl medium were compared at 80 °C *via* both static mass loss and polarization curve methods. The synergies between each of these two corrosion inhibitors and each of the inorganic anions or anionic surfactants were also investigated. The results show that the inhibition effect of quaternary ammonium salt of thioureido alkyl imidazoline reaches a 98.3% rate of corrosion inhibition and is significantly superior to that of quaternary ammonium salt of alkyl imidazoline. The best corrosion inhibition effect is achieved when the mass ratio of quaternary ammonium salt of thioureido alkyl imidazoline to I^- is 1:1 during preparation process. This gives a corrosion inhibition effect 1.5% higher than that of quaternary ammonium salt of thioureido alkyl imidazoline compounds used alone.

Keywords quaternary ammonium salt of thioureido imidazoline, synthesis, corrosion inhibition effect, I^- synergies