

多点位吸附型咪唑啉季铵盐缓蚀剂的合成及其缓蚀性能

谢发之^{a,b*} 宣 寒^a

(^a安徽建筑工业学院材料与化学工程学院 合肥 230022;

^b先进建筑材料安徽省重点实验室,安徽建筑工业学院 合肥 230022)

摘 要 以对二甲氨基苯甲酸、二乙烯三胺和氯化苄为原料,两步法合成了一种新型具有多个潜在吸附中心的季铵盐型咪唑啉缓蚀剂(MIQ),利用傅里叶变换红外光谱对合成的产物进行了表征。通过失重法研究了该缓蚀剂在6%盐酸溶液中对碳钢的缓蚀性能。讨论了缓蚀剂用量、温度、时间对缓蚀性能的影响,并研究了其与某些物质复配后的协同作用。结果表明,合成的季铵盐型咪唑啉缓蚀剂在6%的盐酸腐蚀环境中,用量为0.5%时对碳钢的缓蚀率可达97%以上,缓蚀率随温度的升高和时间的延长而降低。MIQ与乌洛托品、KSCN以及KI等复配后可以显著改善缓蚀剂的缓蚀率。从吸附等温线推测,该缓蚀剂抑制腐蚀的机理是缓蚀剂在碳钢表面吸附成膜,进而有效阻挡了碳钢表面与酸性清洗试剂的接触。

关键词 咪唑啉,缓蚀剂,多点吸附,复配

中图分类号:O626.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)01-0094-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00101

酸洗广泛应用于各工业部门中换热、传热和冷却等设备水垢和锈垢的清洗。缓蚀剂是酸洗过程中避免本体金属过度腐蚀的必要助剂,含N、S、O等功能基团的化合物一般具有较好的缓蚀效果^[1],目前常用的酸洗缓蚀剂主要有乌洛托品、植物提取液、醛、吡啶和苄基季铵盐类物质,这些缓蚀剂的缓蚀作用均十分明显^[2-4]。咪唑啉衍生物是一种新型高效无机酸和有机酸的缓蚀剂,它对于碳钢、合金钢、铜、黄铜、铝、铝合金等在酸性介质中的全面腐蚀具有优良的缓蚀性能^[5]。这类缓蚀剂无特殊的刺激性气味,热稳定性好,毒性低。咪唑啉环上的N原子变为五价形式的季铵盐后,季铵阳离子被带负电荷的金属表面所吸附,对发生阳离子放电有很大的影响,可以有效地抑制阳极反应。目前,有关咪唑啉缓蚀剂合成及缓蚀机理等方面的研究较多^[5-9],但是具有多个潜在活性吸附中心的咪唑啉季铵盐缓蚀剂的合成及其缓蚀性能的研究不多^[10]。本文以对二甲氨基苯甲酸、二乙烯三胺和氯化苄为原料,合成了一种具有多个潜在活性吸附中心的咪唑啉季铵盐缓蚀剂,研究了该缓蚀剂在6%盐酸溶液中对A3碳钢的缓蚀性能及其与乌洛托品、硫氰酸钾、十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和KI等物质复配后的协同效应,得到一种缓蚀性能较好的缓蚀剂。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WQF-300型红外光谱仪(北京第二光学仪器厂)。

对二甲氨基苯甲酸(中国医药集团上海化学试剂公司);二乙烯三胺和氯化苄均为分析纯试剂;浓盐酸(宿州化学试剂有限公司),分析纯,与水按照体积比1:5配制成6%的盐酸溶液。

2010-02-08 收稿,2010-03-24 修回

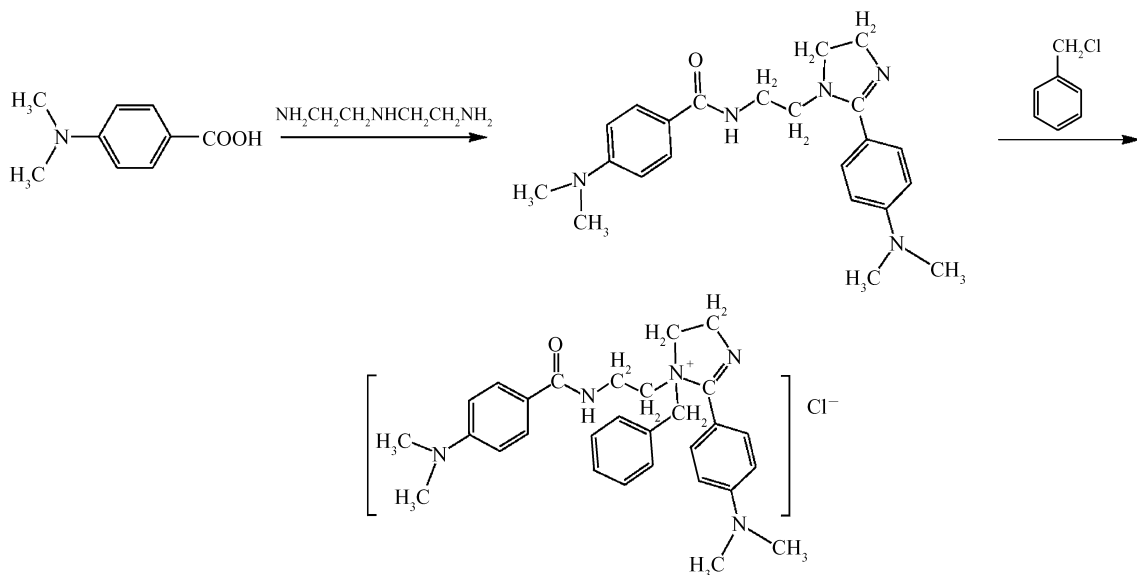
安徽省高校省级优秀青年人才基金(2010SQRL089)资助项目

通讯联系人:谢发之,讲师; Tel:0551-3828151; Fax:0551-3828106; E-mail:fxzie@aiai.edu.cn; 研究方向:表面与界面化学

1.2 合成方法路线及结构表征

参照文献[6,10-11],将物质量之比为2:1.05的对二甲氨基苯甲酸和二乙烯三胺以及一定量的二甲苯加入带有搅拌器、分水器、温度计和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中。逐步加热并控温在 $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ 反应。反应8 h后,将反应物冷却至 140°C ,减压蒸馏去除溶剂二甲苯和未反应的二乙烯三胺,得到淡黄色中间产物。

将制备的中间产物加热至 100°C ,按1:1的物质量之比慢慢加入氯化苄,并不停搅拌。氯化苄全部加入后,在该温度下继续反应5 h,得到产物为季铵化的咪唑啉缓蚀剂。反应过程如Scheme 1所示。采用傅里叶变换红外光谱仪对产物结构进行表征。



Scheme 1 Synthesis scheme for preparing MIQ

1.3 MIQ 的缓蚀性能

腐蚀实验用碳钢挂片为A3钢片。先后用600#砂纸粗磨和细磨,分别用丙酮除油和去离子水冲洗后,吹干,置于干燥器中干燥12 h后称重。

用游标卡尺准确测量各个碳钢挂片的尺寸,计算出裸露在腐蚀介质中的碳钢挂片试样的表面积。然后置于酸中。失重实验参照GB10124-1988执行。将经过处理的碳钢挂片试样分别置于含不同质量浓度MIQ(0.05%、0.1%、1.5%、0.2%、0.3%、0.5%)的6%盐酸溶液中,并以未添加MIQ的6%盐酸溶液作为空白对照。碳钢挂片在酸液中浸泡12 h后取出,以流水冲洗,用机械去除方法除去表面腐蚀产物,洗净,在无水乙醇中脱水,电风吹干,置于干燥器中12 h后称重。按下列公式计算腐蚀速率 v 与缓蚀率IE(Inhibitive Efficiency, IE)。

腐蚀速率计算公式为:

$$v = \frac{m_0 - m_1}{S \times t}$$

式中, v 为腐蚀速率($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); m_0 为碳钢挂片腐蚀前质量(g); m_1 为碳钢挂片腐蚀后质量(g); S 为碳钢挂片表面积(m^2); t 为碳钢挂片在酸中暴露时间(h)。

缓蚀率计算公式为:

$$\text{IE}/\% = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100$$

式中,IE为缓蚀率(%); v_0 为碳钢在未加MIQ的酸液中的腐蚀速率($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); v_1 为碳钢在添加MIQ的酸液中的腐蚀速率($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)。

1.4 温度、时间和 Fe^{3+} 浓度对缓蚀率的影响

配制质量分数 0.5% MIQ 的 6% 盐酸溶液,将恒温槽温度分别调至 30、40、50、60、70 和 80 $^{\circ}\text{C}$,分别测定此温度系列下,挂片的腐蚀速率和缓蚀率,评价温度对缓蚀剂缓蚀性能的影响。

配制质量分数 0.5% MIQ 的 6% 盐酸溶液,室温下(25 $^{\circ}\text{C}$)测定不同腐蚀时间对碳钢挂片的腐蚀速率和缓蚀率,评价时间对缓蚀剂缓蚀性能的影响。

配制质量分数 0.5% MIQ 的 6% 盐酸溶液,分别向溶液中加入 Fe^{3+} 离子溶液,使其浓度为 0.1、0.3、0.6、0.9、1.2 和 1.5 g/L,测定不同浓度 Fe^{3+} 离子存在下,酸液对挂片腐蚀速率的影响。

1.5 MIQ 与某些物质的协同效应

配制含 0.3% MIQ 的 6% 盐酸溶液,使用乌洛托品、硫氰酸钾、SDS、CTAB 和 KI 等物质与 MIQ 按不同比例进行复配,考察复配后对挂片缓蚀率的影响。

2 结果与讨论

2.1 MIQ 的合成及结构特征

合成的 MIQ 分子结构如 Scheme 1 所示,分子结构中除咪唑啉环以外,侧链中还含有多个可以提供孤对电子的结构如 N 原子,具备多个潜在的活性吸附中心。这些孤对电子与金属表面的共价吸附作用,使缓蚀剂分子可以比较牢固的吸附在金属表面,既可以保证与碳钢表面吸附时的接触面积,又可以通过其分子结构的柔韧性 with 碳钢的非完美光滑表面进行最大程度的结合。

从 MIQ 的红外光谱(图 1)可以看出,各官能团的特征峰明显,与目标产物相符,其中 3165 ~ 3276 cm^{-1} 为 —N—H 伸缩振动峰,3033 cm^{-1} 出现苯环 =C—H 伸缩振峰,2900 cm^{-1} 为 —C—H 伸缩振动峰,2780 cm^{-1} 为 $\text{—N(CH}_3)_2$ 伸缩振动峰,1719 cm^{-1} 为 —C=O 伸缩振动峰,1600 cm^{-1} 处出现咪唑啉环 —C=N— 伸缩振动峰,1410 ~ 1495 cm^{-1} 为苯环 —C=C— 的特征峰,1015 ~ 1100 cm^{-1} 为 —C—N— 伸缩振动峰。

2.2 MIQ 的缓蚀性能

图 2 和图 3 为常温下碳钢挂片在 6% 盐酸溶液中,腐蚀速率和缓蚀效率随 MIQ 浓度变化的关系曲线。从图中可以看到,MIQ 在所研究的浓度范围内

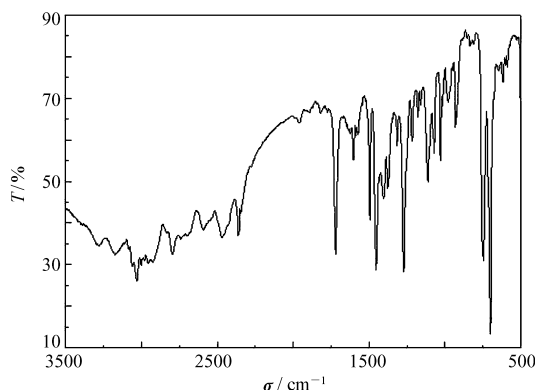


图 1 产物 MIQ 的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectrum of MIQ

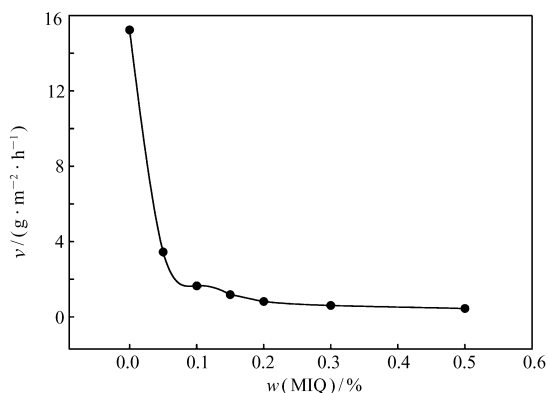


图 2 不同质量分数缓蚀剂 MIQ 对腐蚀速率的影响

Fig. 2 Effect of MIQ mass fraction on corrosion velocity

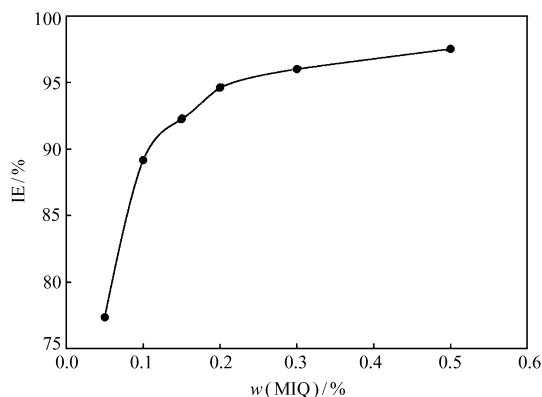


图 3 不同质量分数缓蚀剂 MIQ 的缓蚀率

Fig. 3 Effect of MIQ mass fraction on inhibition efficiency

对碳钢具有很好的抑制腐蚀作用。随着 MIQ 浓度的增大,金属的腐蚀速率下降,从空白时的 $15\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至约 $0.5\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (MIQ 浓度 0.5%),缓蚀效率增大(从 77% 增加至 97.5%)。当 MIQ 的浓度增大至一定的数值(0.15%)后,缓蚀效率逐渐趋于稳定。实验中从观察浸泡后的碳钢挂片表面情况来看,空白碳钢挂片的表面有一层黑色膜状腐蚀产物,膜下点蚀严重。加入 MIQ 后变为黑色斑状腐蚀,并随着缓蚀剂浓度的增大,黑斑逐渐减小,疏松,易于清除,碳钢挂片表面逐渐变为灰色,孔蚀减少。这是可能由于所合成的咪唑啉化合物是一种吸附成膜型有机缓蚀剂,当其浓度达到一定值以后,会在碳钢表面上形成完整的吸附膜。

将得到的数据用 Langmuir 等温吸附式进行拟合^[12-13]:

$$\frac{\text{IE}}{1-\text{IE}}=K\times w$$

式中,IE 为缓蚀率($\%$), K 为吸附与脱附反应的平衡常数, w 为缓蚀剂的质量分数($\%$)。拟合结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,IE/($1-\text{IE}$) 与 MIQ 的加入量之间有很好的线性关系($R^2=0.9963$),说明该类型缓蚀剂在金属表面的吸附满足 Langmuir 吸附等温式,表明在室温条件下,合成的咪唑啉化合物是以单分子层的形式吸附于碳钢挂片表面,阻止了酸洗清洗剂与碳钢表面的直接接触而发挥其缓蚀作用。

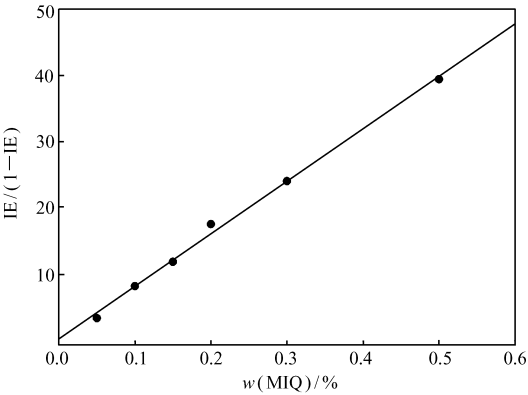


图 4 IE/(1-IE)与咪唑啉缓蚀剂质量分数的关系
Fig. 4 Relation between IE/(1-IE) and mass fraction of MIQ

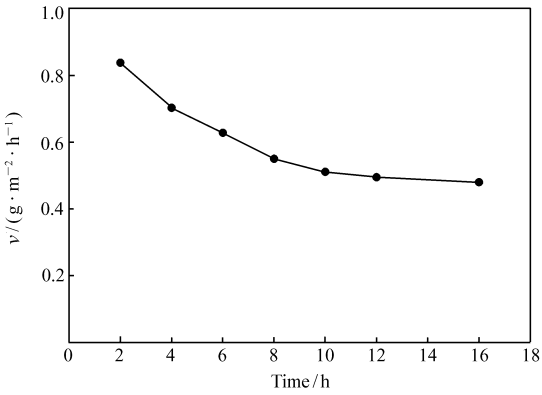


图 5 腐蚀时间对腐蚀速率的影响
Fig. 5 Effect of corrosion time on corrosion velocity

2.3 温度对 MIQ 的缓蚀性能的影响

MIQ 的缓蚀率随着温度的升高而降低,实验结果表明,缓蚀率从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 97.5% 降至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 73% ,这可能是因为 MIQ 在金属表面的吸附是放热反应。温度升高,不利于它在金属表面的吸附,并且在温度过高的溶液中,MIQ 会发生脱附,从而降低了受保护的金属表面积,降低了缓蚀效果。初步推断该缓蚀剂在金属表面上是通过吸附起到缓蚀作用。这同时也说明了缓蚀剂的溶液特性与缓蚀性能之间也有较大的关系。

2.4 腐蚀时间对腐蚀速率的影响

固定 MIQ 的质量分数为 0.3% ,腐蚀温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,考察 $2,4,6,8,10,12$ 和 16 h 下 6% 盐酸溶液对碳钢挂片的腐蚀速率的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,在 MIQ 加入后的最初几个小时内,酸液对碳钢的腐蚀速度较快,原因可能是由于 MIQ 分子在挂片表面达到吸附平衡,形成单分子薄膜需要较长时间。随后腐蚀速率随时间的延长而下降,这说明缓蚀剂可以在碳钢挂片表面形成吸附屏蔽膜从而有效地阻滞金属的溶解反应,而且这层吸附屏蔽保护膜会随着吸附时间的增加更加致密完整,使金属溶解反应的阻力变得更大。

2.5 Fe^{3+} 浓度对腐蚀速率的影响

碳钢设备在酸洗除垢及酸浸除锈的过程中,会造成酸溶液中 Fe^{3+} 离子含量的增大。 Fe^{3+} 离子对金属的腐蚀具有加速作用,达到同样的缓蚀效果则需要增加缓蚀剂的用量。为了评价所合成的咪唑啉抑制 Fe^{3+} 离子加速腐蚀的能力,在含有 6% 盐酸溶液中分别添加不同含量的 Fe^{3+} 离子,测定 Fe^{3+} 离子含量对金属腐蚀速率的影响,结果见图 6。从图 6 可以看出,碳钢的腐蚀速率与 Fe^{3+} 离子浓度成正比关系。当 Fe^{3+} 离子浓度为 0.9 g/L 时,添加有 0.3% 的 MIQ 后,金属的腐蚀速率小于 $2.59 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,远小于工业设备化学清洗质量标准 HG/T 2387-2007 中规定的最大腐蚀率(碳钢为 $6 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)。因此,合成的咪唑啉缓蚀剂可以有效地抑制 Fe^{3+} 离子对金属的加速腐蚀,应用于实际化学清洗操作是安全可靠的。

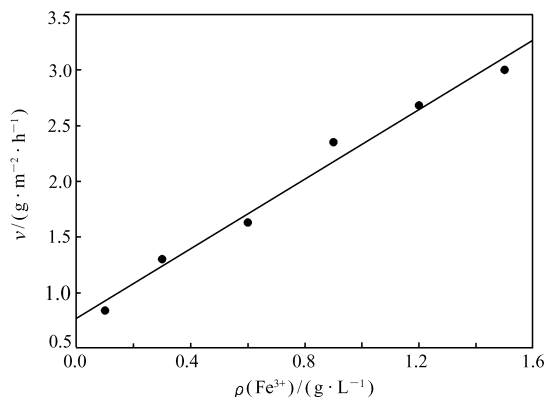


图 6 不同质量浓度 Fe^{3+} 对碳钢腐蚀速率的影响

Fig. 6 Effect of Fe^{3+} mass concentration on the corrosion velocity of carbon steel

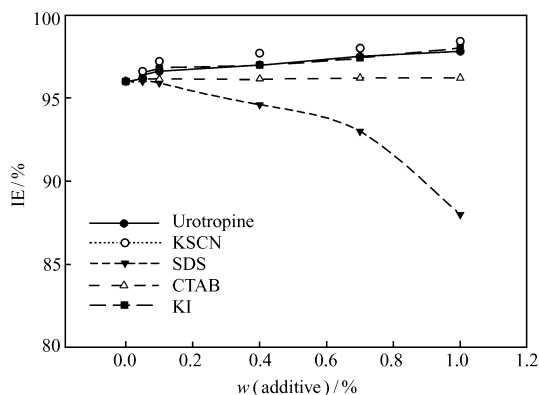


图 7 几种物质对咪唑啉缓蚀剂的协同效应

Fig. 7 Synergetic effect of other compounds on MIQ

2.6 MIQ 与某些物质的协同效应

控制腐蚀温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 腐蚀反应为 6 h, 在含有 0.3% MIQ 的 6% 盐酸溶液中测得 MIQ 与不同物质复配后缓蚀率的变化。由图 7 可以看出, SDS 的加入使缓蚀率有下降的趋势, 这可能是由于阴、阳离子表面活性剂发生强电性作用使 MIQ 的溶解度下降, 生成沉淀或絮状物而产生负效应所致。乌洛托品、KSCN 和 KI 等随着加入浓度的增加缓蚀率有所提高, CTAB 的加入对 MIQ 的缓蚀性能影响不大。

在酸性介质中吸附型缓蚀剂产生的协同效应是由于在金属表面吸附了某种带电荷的离子后, 再吸附另外一种离子, 导致表面覆盖度增大, 因而提高了缓蚀效果。在酸中铁电极部分表面是带正电荷的, 有机阳离子不能有效吸附铁。但因阴离子如 SCN^- 和 I^- 可优先吸附在其表面, 使其带有负电荷, 改变了钢铁表面的电荷状态, 钢铁表面吸附了负离子后有利于有机阳离子缓蚀剂吸附层的形成。这样, 不仅改变碳钢与酸液界面性质, 提高腐蚀反应的活化能, 而且也加强了隔离作用, 阻碍了电荷的转移, 因而这种阴离子效应减弱了腐蚀。乌洛托品本身就是一个良好的缓蚀剂, 少量乌洛托品的加入同样可以填充由于 MIQ 覆盖金属表面留下的空隙, 进一步阻止了酸液与碳钢表面的直接接触, 降低了腐蚀速度, 提高了缓蚀效率。

3 结 论

合成了一种经济高效的咪唑啉缓蚀剂 MIQ, 该缓蚀剂对碳钢具有良好的缓蚀性能, 用量为 0.5% 时, 缓蚀率可以达到 97% 以上; 温度对 MIQ 的缓蚀性能影响很大, 高温下缓蚀效率急剧下降, 缓蚀率由 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 97.5% 降至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 73%, 说明酸洗过程中应合理控制反应温度, 以达到最佳的缓蚀效果; MIQ 在酸洗体系中在碳钢表面的吸附与覆盖需要一定的时间, 缓蚀剂在碳钢表面吸附符合 Langmuir 等

温吸附模型,属于单分子层吸附;33 添加 0.3% 的 MIQ 后,金属的腐蚀速率小于 $2.59 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,远小于工业设备化学清洗质量标准 HG/T 2387-2007 中规定的最大腐蚀率(碳钢为 $6 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)。MIQ 可以有效地抑制 Fe^{3+} 离子对金属的加速腐蚀;阴离子表面活性剂 SDS 的加入会降低 MIQ 的缓蚀率,阳离子表面活性剂 CTAB 的加入对缓蚀率影响不大,乌洛托品、KSCN 和 KI 的加入可以提高 MIQ 的缓蚀效率。

参 考 文 献

- [1] Quraishi M A, Shukla S K. Poly(aniline-formaldehyde): A New and Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel In Hydrochloric Acid[J]. *Mater Chem Phys*, 2009, **113**:685-689.
- [2] Bouklah M, Hammouti B, Lagr  e M, et al. Thermodynamic Properties of 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Normal Sulfuric Acid Medium[J]. *Corros Sci*, 2006, **48**:2831-2842.
- [3] HU Sheng, KANG Xiaoyang, FU Chaoyang. Rice Bran Extraction Used as Pickling Inhibitor in Hydrogen Chloride Acid [J]. *J Chinese Soc Corros Prot*, 2009, **29**(2):149-153(in Chinese).
胡胜,康笑阳,付朝阳. 米糠提取液作为盐酸酸洗缓蚀剂的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, **29**(2):149-153.
- [4] XU Qunjie, QI Hang, ZHOU Xiaojing, et al. Research Progress of Phytic Acid Green Water Treatment Corrosion Inhibitor [J]. *Corros Prot*, 2009, **30**(2):75-77(in Chinese).
徐群杰,齐航,周小晶,等. 新型绿色缓蚀剂植酸的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2009, **30**(2):75-77.
- [5] XIAO Liya, QIAO Weihong. Development of Imidazoline Corrosion Inhibitor for Corrosive Media[J]. *Corros Sci Prot Technol*, 2009, **21**(4):397-400(in Chinese).
肖利亚,乔卫红. 咪唑啉类缓蚀剂研究和应用的进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, **21**(4):397-400.
- [6] GUO Rui, ZHANG Chunsheng, BAO Liang, et al. Synthesis and Application of a Novel Imidazoline Inhibition[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, **25**(4):494-498(in Chinese).
郭睿,张春生,包亮,等. 新型咪唑啉缓蚀剂的合成与应用[J]. 应用化学, 2008, **25**(4):494-498.
- [7] YOU Qing, WANG Yefei, WEI Yongzhou, et al. Synthesis and Inhibition Mechanism of an Imidazoline Corrosion Inhibitor [J]. *Corros Prot*, 2006, **27**(3):122-125(in Chinese).
由庆,王业飞,魏勇舟,等. 咪唑啉型缓蚀剂的合成及其缓蚀机理的研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, **27**(3):122-125.
- [8] XIN Aiyuan, ZHU Xiaoming, LUAN Yongxing. Corrosion Inhibition of a Compound Imidazoline Corrosion Inhibitor for A3 Steel[J]. *Corros Sci Prot Technol*, 2006, **18**(5):317-320(in Chinese).
辛爱渊,朱晓明,栾永幸. 复配咪唑啉型缓蚀剂体系的缓蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, **18**(5):317-320.
- [9] GUO Rui, WU Conghua, ZUO Xiao, et al. Preparation and Characteristics of a Novel Imidazoline Inhibitor [J]. *Corros Prot*, 2006, **27**(7):341-343(in Chinese).
郭睿,吴从华,左笑,等. 一种复合型咪唑啉缓蚀剂[J]. 腐蚀与防护, 2006, **27**(7):341-343.
- [10] LI Qian, LV Zhenbo, ZHAO Shanlin. Preparation and Performance Evaluation of Imidazoline Corrosion Inhibitor[J]. *Corros Prot*, 2009, **30**(5):303-305(in Chinese).
李倩,吕振波,赵杉林. 锅炉水中咪唑啉缓蚀剂对碳钢的缓蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2009, **30**(5):303-305.
- [11] LI Zhiyuan, ZHAO Jingmao, ZUO Yu, et al. Synthesis and Properties of Quaternary Ammonium Bis-imidazoline as Inhibitor[J]. *Corros Prot*, 2004, **25**(3):115-117(in Chinese).
李志远,赵景茂,左禹,等. 双咪唑啉季铵盐的合成与缓蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, **25**(3):115-117.
- [12] Khaled K. Adsorption and Inhibitive Properties of a New Synthesized Guanidine Derivative on Corrosion of Copper in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **225**(5):1811-1118.
- [13] Xu F L, Duan J Z, Zhang S F, et al. The Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1 M Hydrochloric Acid Solutions by Triazole Derivative[J]. *Mater Lett*, 2008, **62**:4072-4074.

Synthesis and Inhibiting Performance of an Imidazolinyl-quaternary Ammonium Salts Inhibitor with Multi-activated Sites

XIE Fazhi^{a,b,*}, XUAN Han^a

(^a*School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230022;*

^b*Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Anhui University of Architecture, Hefei 230022)*

Abstract An imidazolinyl-quaternary ammonium salts inhibitor (MIQ) with multi-activated sites was synthesized from *p*-(dimethylamino)-benzoic acid, diethylenetriamine and benzyl chloride. The synthesized inhibitor was characterized by FTIR. The anti-corrosion performance of the compound on mild steel was investigated in 6% hydrochloric acid using a mass loss method. Effecting factors of the anti-corrosion performance such as concentration, temperature and contact time were discussed. The results show that the inhibitive efficiency of the inhibitor can reach 97% when the concentration of MIQ is 0.5% and the inhibition efficiency undergoes a decrease trend with the increase of temperature and immersion time. After combined with KSCN, KI and so on, the resultant complexes significantly improve the inhibition efficiency. The adsorption of MIQ on the steel follows a Langmuir adsorption isotherm. The absorbed MIQ forms a thin film on of the mild steel and efficiently prevents its direct contact with the acidic detergent reagent.

Keywords imidazoline, inhibitor, multi-activated sites, complex