

芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐的合成及缓蚀性能评价

燕音^{a*} 刘瑞泉^b("喀什师范学院化学与环境科学系 喀什 844006; ^b新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)

摘要 合成了苯氧亚甲基咪唑啉季铵盐(POAI)和萘氧亚甲基咪唑啉季铵盐(NOAI),通过失重法、电化学方法研究了二者在1 mol/L HCl中对A₃钢的缓蚀性能,并对二者在A₃钢表面的吸附行为进行了探讨。结果表明,二者在1 mol/L HCl中对A₃钢均有较好的缓蚀作用,其中NOAI对A₃钢的缓蚀性能优于POAI的缓蚀性能;两化合物均为混合型缓蚀剂。缓蚀性能随缓蚀剂浓度和温度的增大而增大;二者在A₃钢表面的吸附过程吸热,是化学吸附,符合Langmuir吸附等温式。

关键词 芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐,缓蚀剂,A₃钢

中图分类号:O646.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)07-0852-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30504

咪唑啉类缓蚀剂以其低毒、高效和对环境友好的特点被广泛应用于国内外金属缓蚀领域^[1-3]。咪唑啉类缓蚀剂的咪唑环及其极性基团上的杂原子具有孤对电子,可与金属的空 d 轨道结合,牢固地吸附在机体上,这样一方面改变金属表面的电荷分布和界面性质,使金属表面的能量状态趋于稳定化,从而增加腐蚀反应的活化能,使腐蚀速率减慢;另一方面非极性基团远离金属表面形成了一层疏水的薄膜,对水分子的吸附和金属腐蚀产物迁移起阻滞作用,阻碍了腐蚀反应相关的电荷和(或)物质的转移过程,降低了金属的腐蚀速度^[4-5],因此对金属具有优良的缓蚀作用。近年来,烷基咪唑啉季铵盐缓蚀剂报道很多,但将芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐化合物应用于缓蚀领域现仍未见报道。为提高咪唑啉衍生物的缓蚀效率,向咪唑啉环上引进电子给予体特别是具有共轭结构的取代基(如苯环),在发生化学吸附的过程中就会在金属表面形成较大的覆盖面积,同时苯环也可提供电子到Fe原子的 d 空轨道上,增强其在金属表面的作用强度,使缓蚀性能得到提高^[6-7]。本文合成了2种芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐化合物,通过失重法和电化学法研究了2种化合物在1 mol/L HCl中对A₃钢的缓蚀性能及其在A₃钢表面的吸附行为。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

苯酚(中国医药集团上海化学试剂公司)、 α -萘酚(成都科龙化工试剂厂)、氢氧化钠(天津市化学试剂一厂)、氯乙酸(成都科龙化工试剂厂)、氯乙酸钠(中国医药集团上海化学试剂公司)、二乙烯三胺(天津市化学试剂一厂)、二甲苯(北京化工厂)、无水乙醇(天津化学试剂有限公司)均为分析纯试剂。

DF-II型集热式磁力加热器(金坛市医疗仪器厂),X-6_A型精密显微熔点测定仪(北京福凯仪器有限公司),RE-52AA型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂),CHI660C型电化学工作站(上海辰华仪器公司),BRUKEREUINOX-55型红外光谱仪(德国BRUKER公司)。

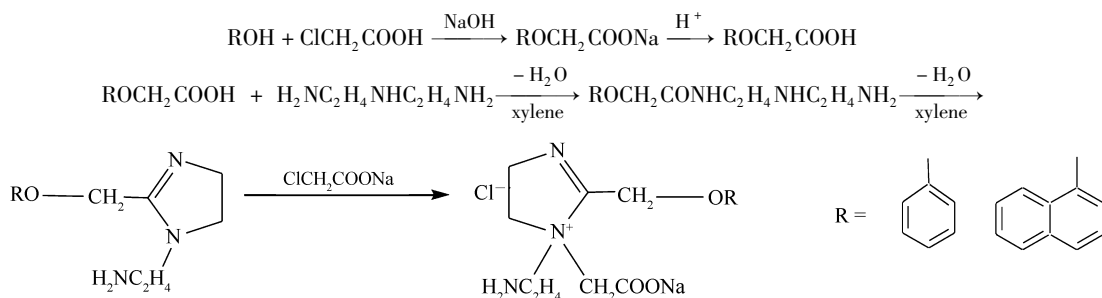
1.2 芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐的合成

参照文献[8]方法合成芳氧乙酸,在三颈瓶中加入0.06 mol芳氧乙酸和100 mL二甲苯,加热至120℃时开始缓慢滴加0.072 mol二乙烯三胺,程序升温至230℃,反应5~8 h,至不再有H₂O生成时结束反应,用旋转蒸发仪减压蒸馏出溶剂,得到红棕色粘稠液体即为芳氧亚甲基咪唑啉化合物。

芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐的合成:用适量去离子水与0.05 mol氯乙酸钠配成氯乙酸钠水溶液,加入0.02 mol咪唑啉化合物^[9],升温至80~90℃,反应3 h,反应结束后蒸馏出H₂O,得到粘稠状咪唑啉

季铵盐化合物。产物用乙醇:乙酸乙酯:石油醚(体积比3:3:1)提纯。

合成路线如下:



1.3 缓蚀性能的检测

1.3.1 失重法 失重法实验材质采用 A₃ 钢(39 mm × 13 mm × 2 mm)。使用前将试片用耐水砂纸逐级打磨,蒸馏水冲洗,用乙醇浸泡除油,最后在室温下于干燥器中干燥备用。腐蚀介质为 1 mol/L 盐酸溶液。在实验温度下,A₃ 钢试片悬挂于试验介质中浸泡 48 h,实验结束后,将试片取出用橡皮擦除腐蚀产物并用蒸馏水冲洗,再用丙酮、无水乙醇清洗,干燥后称重,用试片的失重量来计算其在盐酸溶液中的腐蚀速度和缓蚀效率。

1.3.2 电化学方法 电化学测试采用三电极体系。所用的参比电极为饱和甘汞电极(SCE),大面积的铂片作为辅助电极。A₃ 矩形碳钢片的四周用环氧树脂胶涂封做为研究电极,暴露于溶液中的面积为 0.26 cm²,实验前研究电极均用 1500# 耐水砂纸打磨呈镜面光亮,用丙酮、蒸馏水冲洗擦干。腐蚀介质为 1 mol/L HCl 溶液,然后置于温度恒定的待测溶液中(含或不含缓蚀剂)中浸泡 5 min,待自腐蚀电位稳定后进行极化曲线和交流阻抗测试。极化曲线测试的电位扫描幅度为 $E_{\text{corr}} \pm 200$ mV (E_{corr} 为腐蚀电位),扫描速度为 0.5 mV/s。交流阻抗测试频率范围为 100 kHz ~ 0.1 Hz,交流激励信号幅值为 5 mV。用 EQUIVCRT 拟合软件拟合阻抗数据。以上测试均在实验温度为 (25 ± 1) °C 下进行。所测电位均相对于饱和甘汞电极(SCE)。

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

测定合成的苯氧乙酸和萘氧乙酸的熔点,苯氧乙酸:mp 98 ~ 99 °C (文献值 98 ~ 99 °C),萘氧乙酸:mp 187 ~ 188 °C (文献值 189 ~ 190 °C)^[10]。

苯氧亚甲基咪唑啉季铵盐(POAI)为棕黄色粘稠膏状物,萘氧亚甲基咪唑啉季铵盐(NOAI)为深红棕色粘稠膏状物。POAI 的红外谱图(图 1)中,1663 cm⁻¹处为酰胺基特征吸收峰,说明分子中含有咪唑啉环,1295 cm⁻¹为 C=N 的特征吸收峰,885 和 693 cm⁻¹为苯环上 5 个 C—H 吸收峰,3384 cm⁻¹为

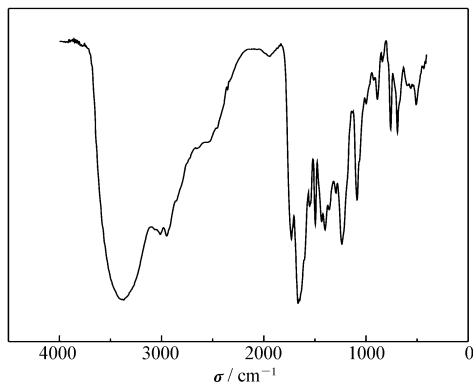


图 1 苯氧乙酸咪唑啉季铵盐(POAI)的红外图

Fig. 1 IR spectrum of POAI

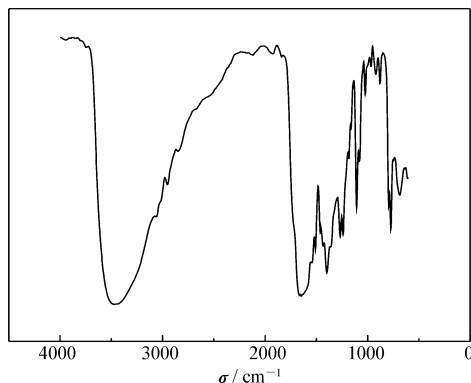


图 2 萘氧乙酸咪唑啉季铵盐(NOAI)的红外图

Fig. 2 IR spectrum of NOAI

—NH₂的振动吸收峰,1235 和 1085 cm⁻¹为 C—O—C 吸收峰。在 NOAI 的红外谱图(图 2)中,1637 cm⁻¹处出现酰胺基特征吸收峰,是咪唑环上的 C=N 键伸缩振动形成的特征吸收峰,1267 cm⁻¹为 C=N 的特征吸收峰,775 和 679 cm⁻¹为 萘环上 C—H 吸收峰,3452 cm⁻¹为—NH₂的振动吸收峰,1241 和 1103 cm⁻¹为 C—O—C 吸收峰^[11-12]。

2.2 失重法测试结果

不同浓度的 2 种化合物在常温下((25±1)℃)对 A₃钢在 1 mol/L HCl 中的缓蚀作用结果见表 1。

表 1 (25±1)℃下 A₃ 钢在加有不同浓度 POAI 和 NOAI 的 1 mol/L HCl 溶液中失重法测试结果

Table 1 Results of A ₃ steel mass loss in 1 mol/L HCl with addition of POAI and NOAI at various concentrations at (25±1)℃						
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	POAI			NOAI		
	Mass loss/g	$10^3 v/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$	Mass loss/g	$10^3 v/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
blank	0.143 8	0.245 2	—	0.143 8	0.245 2	—
5	0.076 9	0.131 1	46.52	0.072 3	0.123 3	49.72
20	0.056 4	0.096 2	60.78	0.057 4	0.097 8	60.10
50	0.039 7	0.067 7	72.39	0.041 0	0.069 9	71.48
100	0.021 7	0.037 0	84.91	0.020 4	0.034 8	85.81
200	0.016 1	0.027 5	88.80	0.013 3	0.022 7	90.75

根据失重法测试数据,可由下式计算缓蚀率:

$$\eta/\% = [(\Delta m_0 - \Delta m)/\Delta m_0] \times 100$$
 (1)

式中, η 为缓蚀效率(%), Δm_0 、 Δm 分别为添加合成咪唑啉季铵盐前、后材料的失重。

用化学失重法测量缓蚀剂的缓蚀性能时,A₃矩形碳钢片在盐酸中的腐蚀速度用式(2)进行计算:

$$v = \Delta m/(S \cdot t)$$
 (2)

式中, v 为腐蚀速度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), S 为试样的表面积(cm^2), t 为实验时间(h)。

在 1 mol/L HCl 中添加不同浓度的 2 种芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐化合物均能起到抑制腐蚀的作用,在测试浓度范围内,随着 2 种化合物浓度的增加,缓蚀率 η (%) 也逐渐增加。在浓度较小时,缓蚀率随浓度线性增大;当浓度较高时随浓度增大缓蚀率增大缓慢。说明缓蚀剂在 A₃ 钢表面吸附逐渐达到饱和。在浓度为 200 mg/L 时可达较高缓蚀效率。选择 200 mg/L 为 2 种化合物最佳浓度。在相同浓度下,NOAI 的缓蚀效率优于 POAI。

2.3 极化曲线法测试结果

用极化曲线法来评价 A₃钢在 1 mol/L 的盐酸溶液中的缓蚀性能时,缓蚀效率用式(3)来表示:

$$\eta/\% = [(I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}})/I_{\text{corr}}^0] \times 100$$
 (3)

式中, η 为缓蚀效率(%), I_{corr}^0 、 I_{corr} 分别是加入咪唑啉季铵盐前、后的腐蚀电流密度(10^{-6} A/cm²),通过外推法求得。

图 3 为 A₃钢电极在 1 mol/L 的盐酸溶液及加入不同浓度的 POAI 和 NOAI 的盐酸溶液中的极化曲线图,相应的腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流(I_{corr})、缓蚀效率(η) 汇列于表 2 中。

表 2 (25±1)℃条件下 A₃ 钢在 1 mol/L HCl 加入不同浓度 POAI 和 NOAI 极化曲线测试结果

Table 2 Potentiodynamic polarization parameters for A ₃ steel in 1 mol/L HCl with various concentrations of compounds at (25±1)℃						
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	POAI			NOAI		
	E_{corr}/V	$10^6 I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$	E_{corr}/V	$10^6 I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
blank	-0.481	415.15	—	-0.470	374.94	—
5	-0.477	302.49	27.14	-0.475	210.78	43.78
20	-0.470	213.01	48.69	-0.459	139.23	62.87
50	-0.462	126.22	69.6	-0.461	94.88	74.70
100	-0.454	92.40	77.74	-0.474	72.54	80.65
200	-0.447	52.18	87.43	-0.496	42.43	88.68

从表 2 可知,缓蚀剂 POAI 和 NOAI 加入,抑制了阴阳两极的腐蚀反应,但是 POAI 对阳极的缓蚀作

用比对阴极的缓蚀作用好,而 NOAI 对阴极的缓蚀作用比对阳极的缓蚀作用好。从表 2 可以看出,分别加入两化合物后的腐蚀电流与 1 mol/L HCl 溶液的相比有较大降低,表明两化合物对 A₃ 钢均有好的缓蚀作用。随着缓蚀剂浓度的增大,腐蚀电流密度逐渐减小,缓蚀效率随之提高。但随着浓度的增大,缓蚀效率增大的程度逐渐减小。缓蚀效果:NOAI>POAI,结论与失重法完全一样。

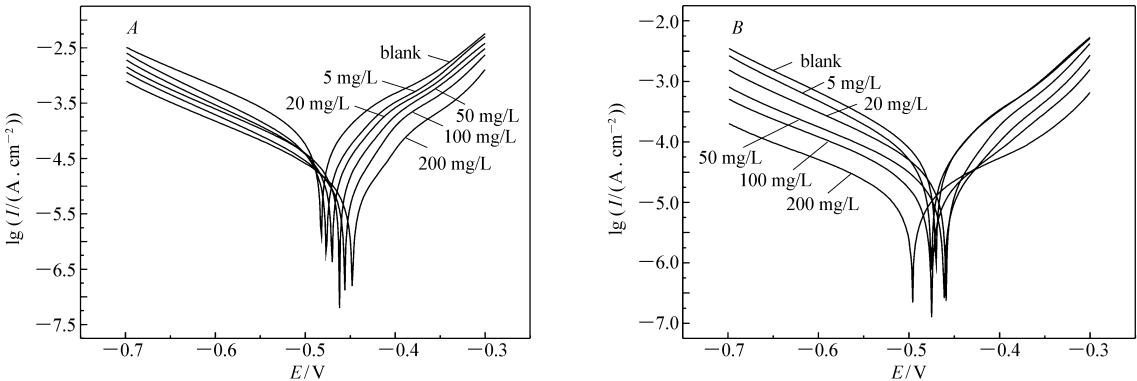


图 3 (25 ± 1) °C 条件下,A₃ 钢在 1 mol/L HCl 中加入不同浓度 POAI(A) 和 NOAI(B) 的 Tafel 曲线

Fig. 3 Tafel curves of A₃ steel in 1 mol/L HCl with addition of various concentrations of POAI(A) and NOAI(B) at (25 ± 1) °C

2.4 交流阻抗法测试结果

在含有不同质量浓度的 2 种芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐化合物的 1 mol/L HCl 中,A₃ 钢的电化学阻抗谱测试结果如图 4 所示,两化合物的阻抗谱均为第一象限的容抗弧,说明 A₃ 钢的腐蚀过程只存在一个时间常数,并且容抗弧呈现挤压的半圆形状,这可能是由电极表面粗糙或不均匀性造成^[13-14]。等效电路见图 5,拟合结果见表 3。

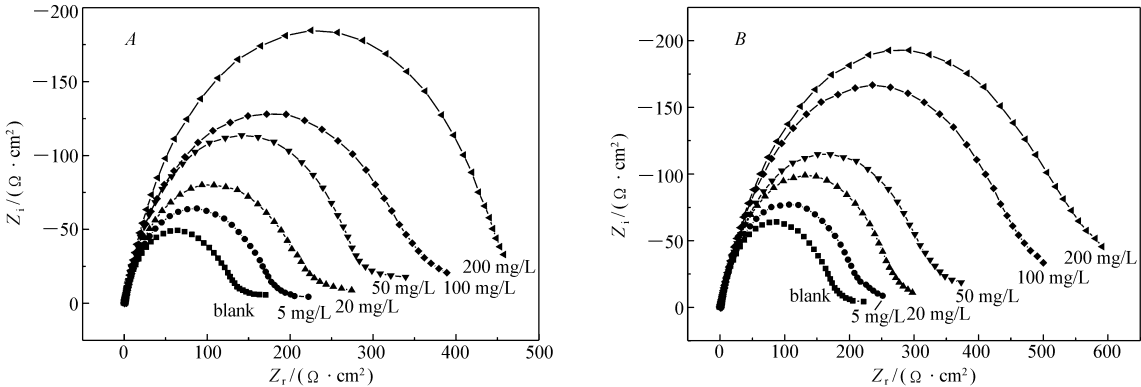


图 4 A₃ 钢在(25 ± 1) °C 条件下 1 mol/L HCl 中加入不同浓度 POAI(A) 和 NOAI(B) 的 Nyquist 曲线

Fig. 4 Nyquist diagrams for A₃ steel in 1 mol/L HCl with the addition of various concentrations of POAI(A) and NOAI(B) at (25 ± 1) °C

表 3 在(25 ± 1) °C 条件下在 1 mol/L HCl 加入不同浓度 POAI 和 NOAI 交流阻抗测试结果

Table 3 AC impedance parameters of A ₃ steel electrode in 1 mol/L HCl with various concentrations of compounds at (25 ± 1) °C						
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	POAI			NOAI	
		$10^6 C_d/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$10^6 C_d/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
blank	124.54	337.83	—	137.64	395.42	—
5	169.71	321.54	26.62	214.09	381.28	35.71
20	215.94	301.30	42.33	274.64	317.65	49.88
50	326.40	293.45	61.84	378.14	295.65	63.60
100	466.39	252.69	73.30	574.52	258.83	76.04
200	644.25	233.98	80.67	914.91	255.45	84.96

交流阻抗法缓蚀率的计算式为:

$$\eta/\% = [(R_i - R_s)/R_i] \times 100 \tag{4}$$

式中, R_s 、 R_i 分别是加入芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐化合物前、后的金属腐蚀传递电阻。

从表 3 可以看出,在 1 mol/L HCl 中分别加入 2 种芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐化合物后, A_3 钢的腐蚀传递电阻 R_i 明显增大,且随着二者质量浓度的增大而递增,而金属-溶液的界面电容 C_d 则递减,说明电极表面层介电常数下降或者是双电层的厚度增加,这主要归因于缓蚀剂分子在界面处取代了吸附的水分子^[15]。在同一质量浓度下,加入 NOAI 后的 R_i 值明显大于加入 POAI 后的 R_i 值,说明在 1 mol/L HCl 中 NOAI 对 A_3 钢的缓蚀性能优于 POAI,这与失重法、极化曲线法测试结果相一致。可能是由于 NOAI 中萘基的供电子性能大于 POAI 的苯基^[16],使咪唑环上的电子云密度增大,有利于 NOAI 更好的吸附在金属表面。其次 NOAI 上的萘基与 POAI 上的苯基相比,萘基的疏水性更好则 NOAI 缓蚀率更高。

2.5 温度对缓蚀效率的影响

为了研究腐蚀过程的活化能,测试了在不同温度条件下, A_3 钢在 1 mol/L HCl 及分别含有最佳浓度 (200 mg/L) POAI 和 NOAI 的 1 mol/L HCl 溶液中的失重,结果见表 4。

表 4 不同温度下 A_3 钢在 1 mol/L HCl 加入最佳浓度 POAI 和 NOAI 的失重法测试结果

Table 4 Mass loss for A_3 steel in 1 mol/L HCl solution with the optimal concentrations of compounds obtained at different temperatures

T/K		303	313	323	333
blank	Mass loss/g	0.207 4	0.453 8	1.712 8	3.849 4
	$10^3 v/(g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$	0.353 6	0.773 7	2 919.74	6 562.67
	$\eta/\%$	—	—	—	—
POAI	Mass loss/g	0.022 4	0.039 7	0.121 8	0.235 2
	$10^3 v/(g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$	0.038 2	0.067 7	0.207 6	0.401 0
	$\eta/\%$	89.20	91.25	92.89	93.90
NOAI	Mass loss/g	0.017 9	0.029 1	0.066 1	0.100 1
	$10^3 v/(g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$	0.030 5	0.049 6	0.112 7	0.170 6
	$\eta/\%$	91.37	93.59	96.14	97.39

由表 4 说明在所研究的温度范围,未加入 2 种化合物时, A_3 钢的失重随温度的升高显著增大,2 种化合物的加入明显降低了金属的失重。缓蚀性能随温度升高而增加,说明 POAI 和 NOAI 在 A_3 钢表面的吸附可能属于化学吸附,吸附过程吸热,温度升高时,分子运动加快使金属表面的缓蚀剂吸附层更加紧密,缓蚀率升高。

2.6 A_3 钢表面的吸附行为

芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐化合物在 A_3 钢表面吸附作用机理可以用吸附等温式来表征。为了得到吸附等温式需要知道表面覆盖度 θ , θ 由式(5)得出:

$$\theta = (\Delta m_0 - \Delta m)/\Delta m_0 \tag{5}$$

式中, θ 为表面覆盖度, Δm_0 、 Δm 分别为添加合成咪唑啉季铵盐前、后材料的失重。本文采用 Temkin、Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式拟合,结果表明,Langmuir 等温式与实验结果符合较好,拟合结果表明 2 种化合物在 A_3 钢表面的吸附为单层吸附。

c 为芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐化合物的浓度 (mol/L), θ 为表面覆盖度, B 为 Langmuir 常数, B 与 ΔG_m 的关系式如下^[17]:

$$B = \exp(-\Delta G_m/RT)/55.5 \tag{6}$$

式中, 55.5 为溶液中水的摩尔浓度 (mol/L), 根据 Langmuir 等温式^[18]:

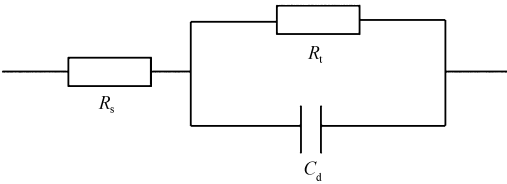


图 5 金属溶液界面等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit for the metal/acid interface

R_i : charge-transfer resistance; R_s : solution resistance; C_d : capacitance of the electrical double layer

$$Bc = \theta/(1 - \theta) \tag{7}$$

将式(7)变形为:

$$c/\theta = c + 1/B \tag{8}$$

以 c/θ 为纵坐标, c 为横坐标作图, 由图 6 的直线截距求得 $1/B$ (L/mol)。再由式(6)计算得吸附的吉布斯自由能 ΔG_m 。

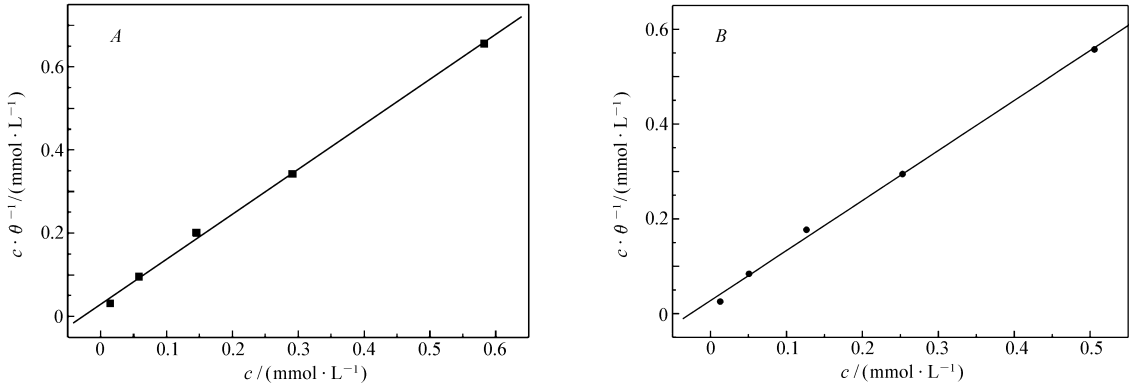


图 6 1 mol/L HCl 溶液中分别加入不同浓度 POAI(A)或 NOAI(B)在 A₃ 钢上的吸附曲线

Fig. 6 Adsorption isotherms of POAI(A) or NOAI(B) on A₃ steel in 1 mol/L HCl solution

POAI: $B = 34111 \text{ L/mol}$, $\Delta G_m = -35.81 \text{ kJ/mol}$

NOAI: $B = 36378 \text{ L/mol}$, $\Delta G_m = -35.97 \text{ kJ/mol}$

ΔG_m 为负值表明等温等压下化合物可以自发的吸附在 A₃ 钢表面, 由以上数据可以看出, NOAI 在 A₃ 钢表面的吸附倾向优于 POAI, 由此 NOAI 的缓蚀性能优于 POAI。通常 ΔG_m 在 -20 kJ/mol 左右或更低, 表明带电分子和带电金属之间是静电反应 (物理吸附); 在 -40 kJ/mol 左右或更高, 意味着电荷共享或从有机分子到金属表面的电荷传递形成一层膜 (化学吸附)^[19-21]。计算出来的 ΔG_m 数值略大于 -40 kJ/mol , 表明在 1 mol/L 盐酸溶液中, 两化合物在金属表面的吸附机理是一种化学吸附。

根据 Arrhenius 方程:

$$B = B_0 \exp(-\Delta H_m/RT) \tag{8}$$

将式(8)代入到式(7)中, 然后公式两边同时取自然对数^[22], 就得到了下列公式:

$$\lg(\theta/(1 - \theta)) = \lg B_0 + \lg c - \Delta H_m/2.3RT \tag{9}$$

式中, B_0 为一个与温度无关的参数, c 为 2 种化合物的浓度 (mol/L), θ 为由失重法算出的在不同温度下 2 种化合物处于最佳浓度时在 1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀率。以 $\lg(\theta/(1 - \theta))$ 为纵坐标, 以 $1/T$ 为横

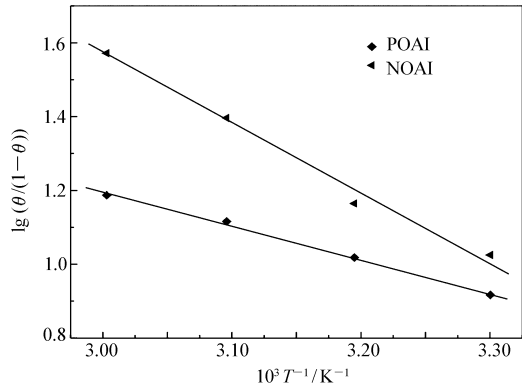


图 7 POAI 和 NOAI 在最佳浓度时的 $\lg(\theta/(1 - \theta))$ vs $1/T$

Fig. 7 Plot of $\lg(\theta/(1 - \theta))$ vs $1/T$ for POAI and NOAI at optimum concentration

坐标用表 3 中的数据作图, 见图 7。

由图 7 直线斜率得到 POAI、NOAI 在 A₃ 钢表面的吸附热 ΔH_m , 再依据 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, 可求出 303 K 的吸附熵。

POAI: $\Delta H_m = 17.56 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_m = 176.16 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$

NOAI: $\Delta H_m = 36.07 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_m = 237.77 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$

两化合物 ΔS_m 是正值并且数值比较大, 表明混乱度的增加是发生在从反应物转化为吸附在金属表面的混合物的过程^[23]。由此两化合物在 A₃ 钢上的取代吸附是一个熵增的过程。2 种化合物的 ΔH_m 均为正值, 表明 2 种化合物在 A₃ 钢表面的吸附过程是吸热反应。NOAI 高的 ΔH_m 表明它在金属表面有更好的吸附性, 与交流阻抗、失重法和极化法得到的结论相一致。一个吸热吸附过程决定必是化学吸

附^[24]。同时,随温度上升,覆盖度和缓蚀作用增加,说明温度升高对化合物吸附有利,故吸附热 ΔH_m 应大于零,这与实验结果一致。

3 结 论

2 种化合物对 A₃ 钢在 1 mol/L HCl 溶液中具有较好的缓蚀性能,失重法、极化曲线法和交流阻抗法同时得出浓度相同时 NOAI 的缓蚀作用优于 POAI。两化合物对 A₃ 钢腐蚀反应的阴阳两极均有抑制作用,但 POAI 对阳极反应的抑制作用较好,而 NOAI 对阴极反应的抑制作用较好。NOAI 在分子结构上有一个更大的共轭结构,所以其膜的疏水性更好,供电子能力更强,因此 NOAI 的缓蚀性能优于 POAI。

在所研究的温度范围内,2 种化合物在 1 mol/L HCl 溶液中对 A₃ 钢的缓蚀作用随着温度的升高而增大,说明 2 种化合物在 A₃ 钢表面的吸附是化学吸附,且吸附服从 Langmuir 吸附等温式,吸附过程是吸热反应。

参 考 文 献

- [1] LIU Jin, LIU Zheng, LIU Jie, *et al.* Molecular Dynamics Simulation of the Corrosion Inhibition Behavior of Aromatic Amine on Iron[J]. *Comput Appl Chem*, 2013, **30**(7): 797-800 (in Chinese).
刘进, 刘峥, 刘洁, 等. 芳香氨基类化合物对铁缓蚀行为的分子动力学模拟[J]. 计算机与应用化学, 2013, **30**(7): 797-800.
- [2] WANG Bin, ZHANG Jing, DU Min. Inhibition Performance of Imidazoline Inhibitors for Q235-A Steel in the Simulated Producing Well Water Saturated with CO₂[J]. *J Chinese Soc Corros Prot*, 2010, **30**(1): 16-20 (in Chinese).
王彬, 张静, 杜敏. 咪唑啉类缓蚀剂对含饱和 CO₂ 的模拟油田采出液中 Q235-A 钢的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, **30**(1): 16-20.
- [3] HU Songqing, HU Jianchun, FAN Chengcheng, *et al.* Corrosion Inhibition of Q235 Steel by Novel Imidazoline Compound under H₂S and CO₂ Coexistence[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, **26**(8): 2163-2170 (in Chinese).
胡松青, 胡建春, 范成成, 等. 新型咪唑啉化合物在 H₂S/CO₂ 共存条件下对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 物理化学学报, 2010, **26**(8): 2163-2170.
- [4] Okafor P, Liu C B, Liu X, *et al.* Inhibition of CO₂ Corrosion of N80 Carbon Steel by Carboxylic Quaternary Imidazoline and Halide Ions Additives[J]. *J Appl Electrochem*, 2009, **39**(12): 2535-2543.
- [5] WANG Huilong, FAN Hongbo. Progress in Research on Adsorption Performances for Interface Corrosion Inhibitors[J]. *J Jiangsu Polytech*, 2004, **16**(3): 56-59 (in Chinese).
王慧龙, 范洪波. 界面型缓蚀剂缓蚀吸附行为的进展[J]. 江苏工业学院学报, 2004, **16**(3): 56-59.
- [6] HU Songqing, HU Jianchun, FAN Chengcheng, *et al.* Theoretical and Experimental Study of Corrosion Inhibition Performance of New Imidazoline Corrosion Inhibitors[J]. *Acta Chim Sin*, 2010, **68**(20): 2051-2058 (in Chinese).
胡松青, 胡建春, 范成成, 等. 新型咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论实验研究[J]. 化学学报, 2010, **68**(20): 2051-2058.
- [7] WANG Daxi, XIAO Heming. Quantum Chemical Calculation on Chemical Adsorption Energy of Imidazolines and Fe Atom [J]. *J Mol Sci*, 2000, **16**(2): 102-105 (in Chinese).
王大喜, 肖鹤鸣. 取代基咪唑啉与铁原子化学吸附作用能的量子化学计算[J]. 分子科学学报, 2000, **16**(2): 102-105.
- [8] HUANG Shiwei, LIU Ping. Rapid Synthesis of Aryloxyacetic Acid[J]. *Chem Reag*, 1992, **14**(5): 313 (in Chinese).
黄世伟, 刘萍. 芳氧基乙酸的快速合成[J]. 化学试剂, 1992, **14**(5): 313.
- [9] ZHOU Xiaodong, SUN Daoxing, WANG Wei. Synthesis and Application of Lauric Acid Imidazoline Ampholytic Surfactant [J]. *Adv Fine Petrochem*, 2003, **11**(4): 38-40 (in Chinese).
周晓东, 孙道兴, 王卫. 月桂酸咪唑啉两性表面活性剂的合成及应用[J]. 精细石油化工进展, 2003, **11**(4): 38-40.
- [10] LI Yingjun, FU Xingji, XU Yongting, *et al.* Syntheses of Aryloxy (Arylthio) Carboxylic Acids in Solid-liquid Phase under Supersonic Radiation[J]. *Chinese J Appl Chem*, 1993, **10**(6): 97-98 (in Chinese).
李英俊, 付兴吉, 徐永廷, 等. 超声波辐射固-液相芳氧(硫)基羧酸的合成[J]. 应用化学, 1993, **10**(6): 97-98.
- [11] El-Awady M Y, Habib A O. Some Imidazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors[J]. *J Surf Deterg*, 2010, **13**(3): 247-254.
- [12] CHEN Guohao. Study of the Inhibition Mechanism and Synergistic Effect of Corrosion Inhibitors in Sweet System [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012 (in Chinese).
陈国浩. 二氧化碳腐蚀体系缓蚀剂的缓蚀机理及缓蚀协同效应研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [13] Amar H, Tounsi A, Makayssi A, *et al.* Corrosion Inhibition of Armco Iron by 2-Mercaptobenzimidazole in Sodium Chloride 3% Media[J]. *Corros Sci*, 2007, **49**(7): 2936-2945.
- [14] Gulsen A. Corrosion Inhibition of Indole-3-acetic Acid on Mild Steel in 0.5 M HCl [J]. *Colloids Surf A: Phys Eng Asp*,

2008, **317**(1/3):730-736.

- [15] Wang X, Yang H, Wang F. An Investigation of Benzimidazole Derivative as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Different Concentration HCl Solutions[J]. *Corros Sci*, 2011, **53**(1):113-121.
- [16] YAN Yin, LIU Ruiquan, WANG Xianqun, *et al.* Imidazolinium Quaternary Ammonium Salt as Corrosion Inhibitor for Q235 Steel in Hydrochloric Solution[J]. *J Chinese Soc Corros Prot*, 2008, **28**(5):291-295 (in Chinese).
燕音, 刘瑞泉, 王献群, 等. 咪唑啉季铵盐对 Q235 钢在盐酸溶液中的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, **28**(5):291-295.
- [17] Tian H, Li W, Cao K, *et al.* Potent Inhibition of Copper Corrosion in Neutral Chloride Media by Novel Non-toxic Thiadiazole Derivatives[J]. *Corros Sci*, 2013, **73**:281-291.
- [18] Subramanian R, Lakshminarayanan V. Effect of Adsorption of some Azoles on Copper Passivation in Alkaline Medium[J]. *Corros Sci*, 2002, **44**(3):535-554.
- [19] Ahamad I, Gupta C, Prasad R, *et al.* An Experimental and Theoretical Investigation of Adsorption Characteristics of a Schiff Base Compound as Corrosion Inhibitor at Mild Steel/Hydrochloric Acid Interface[J]. *J Appl Electrochem*, 2010, **40**(12):2171-2183.
- [20] Aljourani J, Raeissi K, Golozar M A. Benzimidazole and Its Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl Solution[J]. *Corros Sci*, 2009, **51**(8):1836-1843.
- [21] Khamis E, Bellucci F, Latanision R M, *et al.* Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenosporanylidene) succinic Anhydride[J]. *Corrosion*, 1991, **47**(9):677-686.
- [22] LIAO Dongmei, YU Ping, LUO Yunbai, *et al.* Inhibition Action of Benzotriazole and Tolytriazole on Corrosion of Copper in Deionized Water[J]. *Chinese Soc Corros Prot*, 2002, **22**(6):359-362 (in Chinese).
廖冬梅, 于萍, 罗运柏, 等. 苯并三氮唑及其甲基衍生物在去离子水中对铜的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, **22**(6):359-362.
- [23] Banerjee G, Malhotra S N. Contribution to Adsorption of Aromatic Amines on Mild Steel Surface from HCl Solutions by Impedance, UV, and Raman Spectroscopy[J]. *Corrosion*, 1992, **48**(1):10-15.
- [24] Durnie W, Marco R D, Jefferson A, *et al.* Development of a Structure-Activity Relationship for Oil Field Corrosion Inhibitors [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, **146**(5):1751-1756.

Synthesis of Aryloxymethyl Imidazolinium Quaternary Ammonium Salt and Its Evaluation as A Corrosion Inhibitor

YAN Yin^{a*}, LIU Ruiquan^b

(^aDepartment of Chemistry and Environmental Science, Kashgar Teachers' College, Kashgar 844000, China;

^bCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract Two aryloxymethyl imidazolinium quaternary ammonium salts (phenoxymethyl imidazolinyll quaternary ammonium salt (POAI) and naphthoxymethyl imidazolinyll quaternary ammonium salt (NOAI)) were synthesized. Their corrosion inhibition and adsorption behaviors on A₃ steel in 1 mol/L HCl solution were studied by mass loss and electrochemical techniques. The results show that the two compounds are good inhibitors for A₃ steel in 1 mol/L HCl, and they are mixed-type corrosion inhibitors. NOAI was found to have a superior inhibition efficiency to POAI. The inhibition efficiency increases with the concentration of inhibitor and the temperature. The experimental results reveal that the adsorption processes are endothermic and belong to the chemical adsorption. The adsorption characteristics of inhibitors are followed by the Langmuir isotherm.

Keywords aryloxymethyl imidazolinium quaternary ammonium salt, corrosion inhibitor, A₃ steel

Received 2013-10-11; Revised 2013-12-02; Accepted 2014-01-29

Supported by the Project for Young Teacher of Kashgar Teachers' College (No. (10)2360)

Corresponding author: YAN Yin, lecturer; Tel: 0998-2891282; E-mail: yanyin@sohu.com; Research interests: corrosion and protection of metals