

双子吡啶季铵盐缓蚀剂的合成及性能评价^①

涂 胜¹, 蒋晓慧², 王 娅³, 汤 琪¹, 李传强¹

1. 重庆交通大学, 重庆 400074; 2. 西华师范大学, 四川 南充 637002;

3. 重庆市江津田家炳中学, 重庆 402260

摘要: 合成了溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷, 其结构通过¹H NMR, ¹³C NMR 和 MS 证实产物为目标化合物. 用失重法测试了溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷在不同温度下(30~60 ℃)、5 mol/L 的 HCl 中对 X₇₀ 钢的缓蚀性能. 结果表明, 溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷的缓蚀率随浓度和温度的升高而增加, 当溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷的浓度为 6×10^{-6} mol/L 时, 在 60 ℃、5 mol/L 的 HCl 中对 X₇₀ 钢的缓蚀率高达 95%. 并用 SEM 和 UV 对 X₇₀ 钢表面和腐蚀液进行了分析测试, 数据表明, 溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷在酸性介质中对 X₇₀ 钢具有很强的缓蚀性能, 可用于高温环境试验.

关键词: 缓蚀剂; 双子吡啶季铵盐; X₇₀ 钢; 缓蚀性能

中图分类号: O626.32; TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2014)11-0132-06

腐蚀给人们带来的危害是巨大的^[1-2], 而缓蚀剂技术是防止金属腐蚀最经济有效的方法之一, 现已成为金属腐蚀与防护领域的研究热点, 尤其是对有机缓蚀剂的研制、开发和应用倍受国内外研究者的关注. YILDIRIM^[3]合成的硫醚酰胺吡啶类缓蚀剂在室温下、2 mol/L HCl 中对铁的缓蚀率达 90%; ALISA^[4]合成的芳环醚类化合物在 60 ℃、1 mol/L 的 HCl 中对铁的缓蚀率达 95% 以上; HOSSEINI^[5]合成的含有 S—S 键的吡啶环类缓蚀剂在 25 ℃、0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 中对铁的缓蚀率达 93% 以上; HEGAZYMA^[6]合成并表征了西弗碱型双子阳离子表面活性剂的腐蚀性能, 当化合物用量为 5×10^{-3} mol/L 时, 在 25 ℃、1 mol/L 的 HCl 中对低碳钢的缓蚀率高达 98.06%. 据研究报道^[7-10], 含吡啶环的双子阳离子表面活性剂的缓蚀性能较优异.

因此, 本文合成了双子阳离子表面活性剂, 溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷, 产物结构见图 1. 其化学结构通过¹H NMR, ¹³C NMR 和 MS 证实, 用失重法测试了溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷在 5 mol/L HCl 中对 X₇₀ 钢的缓蚀性能, 并用扫描电镜和紫外吸收光谱对 X₇₀ 钢表面形貌和腐蚀液作了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

α-十四烷基吡啶(AR)、1,6-二溴己烷(AR)、无水乙腈(AR)、无水乙醇(AR)、丙酮(AR)、36% HCl (AR). DF-101S 恒温磁力搅拌器、DZF-6050 真空干燥箱、RE-6000A 旋转蒸发仪、X-4 显微熔点测定仪、Bruker-NMR 型核磁共振仪(400 MHz)、UV-3600 紫外可见光谱仪、CP214 电子天平、Waters Q-TOF Premier 质谱仪、X₇₀ 钢(尺寸为 3 cm×1.5 cm×0.2 cm).

① 收稿日期: 2014-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21307168); 重庆市自然科学基金资助项目(cstcjj50016).

作者简介: 涂 胜(1984-), 男, 四川达州人, 硕士研究生, 主要从事金属缓蚀剂的性能研究.

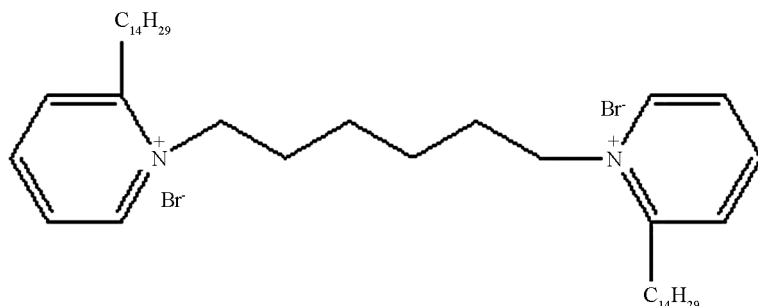


图 1 溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷的化学结构式

1.2 实验方法

1) 溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷的合成^[11]

向 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 α-十四烷基吡啶、1,6-二溴己烷和无水乙腈, 加热回流 3 d. 蒸出无水乙腈后得白色固体粉末, 用丙酮和乙醇重结晶后, 固体置于真空干燥箱干燥 24 h 后用于性质测试, 产率为 72%, 熔点为 140~142 °C. 其核磁表征数据如下:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ: 9.89 (d, Py-H, 1H, *J* = 6 Hz), 8.36 (t, Py-H, 1H, *J* = 7.9 Hz), 7.95 (t, Py-H, 1H, *J* = 6.4 Hz), 7.82 (d, Py-H, 1H, *J* = 8 Hz), 4.90 (t, —CH₂—, 2H, *J* = 8 Hz), 3.17 (t, —CH₂—, 2H, *J* = 8 Hz), 2.11 (m, —CH₂—, 2H), 1.80~1.72 (m, —CH₂—, 4H), 1.45 (m, —CH₂—, 2H), 1.24 (m, —CH₂—, 20H), 0.86 (t, —CH₃, 3H, *J* = 6.4 Hz);

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ: 157.84, 147.06, 144.88, 128.45, 126.21, 76.66, 57.24, 32.63, 31.78, 30.39, 29.56, 29.53, 29.51, 29.46, 29.29, 29.22, 29.20, 29.10, 28.59, 24.94, 22.55, 13.99;

MS (ESI): *m/z* = 317.3061, [M-2Br]²⁺/2.

2) 失重法测试

将 X₇₀ 钢片用金相砂纸逐级打磨光滑, 蒸馏水冲洗后, 用无水乙醇和丙酮脱脂处理, 于真空干燥箱中干燥 24 h 后精确称质量 *m*₀. 分别在 30, 40, 50, 60 °C 下将 X₇₀ 钢片悬于不同缓蚀剂浓度的 5 mol/L HCl 溶液中, 腐蚀 3 h 后取出 X₇₀ 钢片; 蒸馏水冲洗, 无水乙醇处理后于真空干燥箱中干燥, 然后精确称质量 *m*. 由反应前后的质量差值求得不同浓度下的腐蚀速率 *V* (g/cm² h) 和缓蚀率 *η_w* (%).

$$V = (m_0 - m) / St$$

式中: *m*₀, *m* 为钢片实验前后的重量 (g); *S* 为钢片的表面积 (cm²); *t* 为实验时间 (h); *V* 为腐蚀速率 (g/cm² · h).

缓蚀效率 *η_w* (%) 的计算公式为^[12]

$$\eta_w(\%) = (V_0 - V) / V_0 \times 100\%$$

式中: *V*₀ 为未加缓蚀剂时的腐蚀速率, *V* 为加缓蚀剂后的腐蚀速率.

3) 扫描电镜和紫外吸收表征

将腐蚀前后的 X₇₀ 钢用 JSM-6510 扫描电镜表征其表面形貌 (电压: 20 kV, 距离: 10 μm, 放大 2 000 倍). 腐蚀后的 HCl 溶液用紫外可见光谱仪进行分析测试.

2 结果及讨论

2.1 缓蚀剂浓度和介质温度对缓蚀率的影响

用失重法测试了溴化-1,6-二(α-十四烷基吡啶)己烷在不同温度下 (30~60 °C)、5 mol/L HCl 中对 X₇₀ 钢的腐蚀速率, 腐蚀速率随缓蚀剂浓度的变化曲线见图 2, 实验数据见表 1.

由图 2 和表 1 数据可以看出, 腐蚀速率随缓蚀剂浓度的增加而逐渐减小, 温度越高, 减小的趋势越大, 温度越低, 减小趋势越小; 而缓蚀率随缓蚀剂浓度的增加而上升, 当缓蚀剂浓度为 6 × 10⁻⁶ mol/L 时, 在 60 °C 的酸中对 X₇₀ 钢的缓蚀率高达 95%. 这说明缓蚀剂的加入对 X₇₀ 钢起到了良好的保护作用; 当缓蚀剂

浓度相同时, 缓蚀率随温度的升高而逐渐上升, 这说明温度越高, 越利于缓蚀剂的吸附, 根据这一现象可以推测该缓蚀剂有望用于高温试验.

表 1 失重法实验数据分析

t / $^{\circ}\text{C}$	C / $(\times 10^{-6} \text{ mol/L})$	V / $(\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h}) \times 10^{-3})$	η_w / $\%$	θ	C/θ
30	0	1.351	0	0	/
	1	1.105	18.18	0.181 8	5.498
	2	0.888	34.24	0.342 5	5.841
	3	0.691	48.85	0.488 5	6.141
	4	0.530	60.72	0.607 2	6.587
	5	0.373	72.38	0.723 8	6.907
	6	0.276	79.56	0.795 6	7.541
40	0	2.161	0	0	/
	1	1.665	22.92	0.229 2	4.362
	2	1.299	39.89	0.398 9	5.014
	3	0.947	56.17	0.561 7	5.341
	4	0.644	70.19	0.701 9	5.698
	5	0.435	79.87	0.798 7	6.260
	6	0.291	86.51	0.865 1	6.935
50	0	5.539	0	0	/
	1	4.005	27.69	0.276 9	3.610
	2	2.757	50.22	0.502 2	3.982
	3	2.000	63.88	0.638 8	4.696
	4	1.396	74.79	0.747 9	5.347
	5	0.979	82.31	0.823 1	6.074
	6	0.580	89.51	0.895 1	6.703
60	0	11.71	0	0	/
	1	7.317	37.83	0.378 3	2.643
	2	4.929	58.13	0.581 3	3.441
	3	3.199	72.81	0.728 1	4.119
	4	1.349	88.53	0.885 3	4.518
	5	0.968	91.77	0.917 7	5.448
	6	0.584	95.04	0.950 4	6.313

2.2 吸附性能研究

缓蚀剂能否吸附在金属表面取决于缓蚀剂的官能团组成、空间结构、金属的表面状态(不均匀性)和金属的种类等众多因素; 缓蚀剂分子吸附的部分占金属表面的百分数称为覆盖度(θ). 覆盖的部分可以对腐蚀介质起到隔离作用, 而没有覆盖的部分($1-\theta$)仍旧被腐蚀着. 覆盖度 θ 的相关数据见表 1 所示.

对于金属表面均匀, 吸附粒子间无相互作用的单分子吸附理想体系, 缓蚀剂在金属表面的覆盖度 θ 与缓蚀剂的浓度 C 之间的平衡关系式可用 Langmuir 吸附等温式表示^[13].

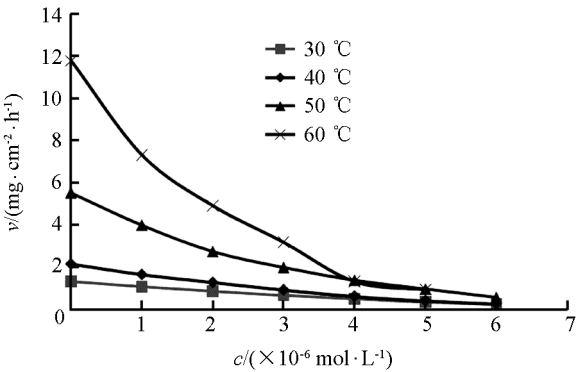


图 2 腐蚀速率随缓蚀剂浓度的变化曲线

$$\theta = KC/(1 + KC)$$

即

$$C/\theta = C + 1/K \tag{1}$$

由(1)式可见, C/θ 与 C 应为线性关系, 而截距为 $1/K$.

C/θ 与 C 的变化曲线见图 3, 得到 4 条 $R^2 \geq 0.98$ 的直线, 根据直线的截距可以求得缓蚀剂的吸附系数 K . 根据 Langmuir 理论, K 值大小反映吸附能力的强弱, K 值越大, 吸附能力越强, 反之越弱. 吸附系数 K 与温度之间的关系可用 Van't Hoff 方程^[14]表示:

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + B \tag{2}$$

式中 ΔH^0 表示吸附热, 由(2)式可见, $\ln K$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 将 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图便可得图 4 所示直线, 相关系数 $R^2=0.9866$, 由该直线的斜率可求得

$$\Delta H^0 = -(-3.2062) \qquad R = 26.65 \text{ kJ/mol}$$

ΔH^0 为正, 表明吸附过程是吸热的, 温度越高越有利于缓蚀剂在 X₇₀ 钢表面的吸附, 因而缓蚀率随温度的上升而增加.

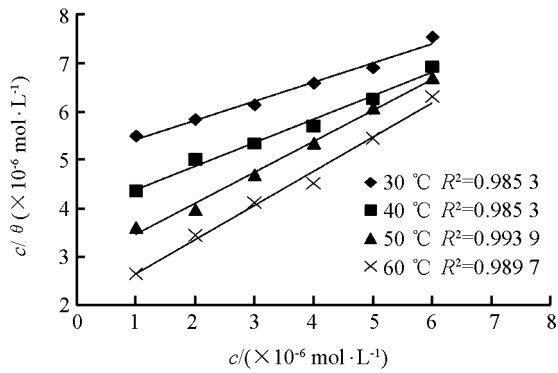


图 3 缓蚀剂在 X₇₀ 钢表面的 Langmuir 吸附曲线

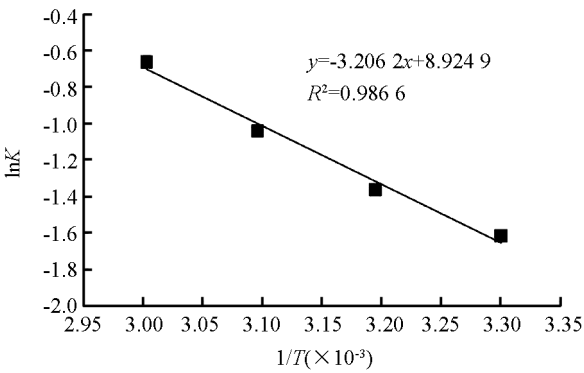


图 4 吸附系数($\ln K$)与温度($1/T$)的关系图

对于缓蚀剂的吸附过程, 可由 $\Delta G^0 = -RT \ln K$ 计算吸附吉布斯自由能 ΔG^0 . 进而根据公式

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

可求出吸附过程的熵变 ΔS^0 , 其计算结果列于表 2.

由表 2 数据可知, K 值随温度的升高而增加, 这表明缓蚀剂在 X₇₀ 钢表面的吸附能力随温度的升高而加强, 因而缓蚀率相应升高; 吸附过程的 $\Delta G^0 > 0$, 说明缓蚀剂在 X₇₀ 钢表面的吸附不是自发进行的, 但随着温度的升高, ΔG^0 逐渐减小, 说明吸附作用逐渐增加. 由此可以推断, 如将缓蚀剂置于更高温度的腐蚀环境中, 会使吸附自由能 $\Delta G^0 < 0$, 缓蚀剂会自发吸附在钢表面形成较致密的吸附层, 从而阻挡酸性介质对 X₇₀ 钢的腐蚀.

表 2 吸附过程中的热力学参数

T/K	$\ln K$	ΔH^0 /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG^0 /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS^0 /($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
303	-1.62	26.65	4.071	-74.52
313	-1.36		3.545	-73.82
323	-1.04		2.793	-73.86
333	-0.66		1.830	-74.53

2.3 X₇₀ 钢表面形貌表征

图 5 是将 X₇₀ 钢片在扫描电镜上放大 2000 倍的形貌图. 图中可以清楚的看到, 打磨后的 X₇₀ 钢表面极为光滑平整, 如图 5(a)所示; 图 5(b)是未加缓蚀剂腐蚀后的 X₇₀ 钢, 表面不再光滑平整, 被酸性介质严重腐蚀, 有严重的孔蚀、点蚀现象; 图 5(c)是加有一定浓度缓蚀剂的 X₇₀ 钢表面形貌图, 与图 5(b)相比, X₇₀ 钢表面相对光滑平整, 没有点蚀现象, 且表面吸附有白色颗粒状状的缓蚀剂分子, 从而对 X₇₀ 钢起到了较好的

保护作用, 抑制了盐酸对钢的腐蚀.

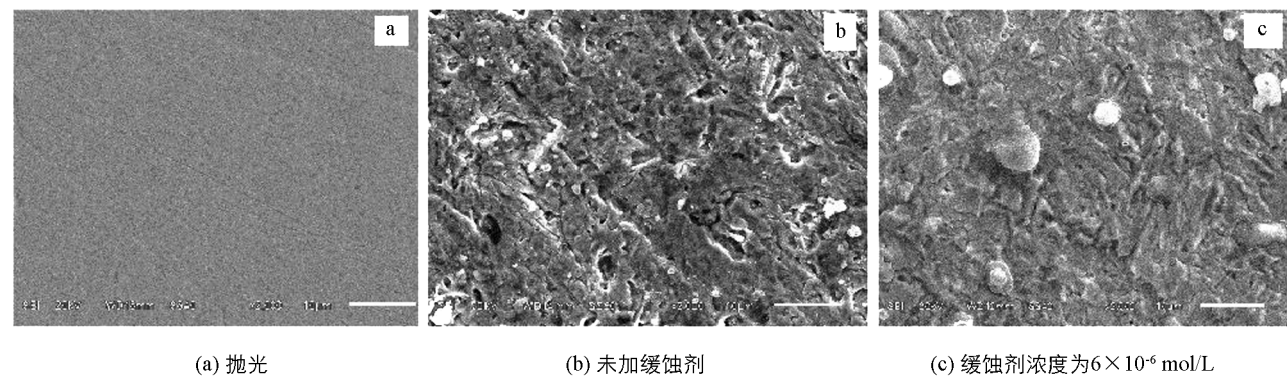


图 5 腐蚀前后 X₇₀ 钢表面形貌对比图

2.4 腐蚀液的紫外吸收表征

图 6 为腐蚀前后溶液的紫外吸收光谱图, 从图 6 中可以看出, 腐蚀之前溶液中只有缓蚀剂的吸收峰(线 7), 位于 $\lambda=268\text{ nm}$ 处. FeCl_2 溶液的吸收曲线如线 1 所示, 位于 $\lambda=356\text{ nm}$ 处, 而 X_{70} 钢在不同缓蚀剂浓度的体系中腐蚀 3 h 后, 缓蚀剂的吸收峰消失, 出现了 FeCl_2 吸收峰(线 2—6). 这表明 X_{70} 钢腐蚀后形成了 FeCl_2 , 这是因为 Fe 在酸性介质中失去电子被氧化成 Fe^{2+} , 溶液中的 H^+ 得到电子被还原生成 H_2 , 而溶液中的 Fe^{2+} 和 Cl^- 结合就形成了 FeCl_2 . 除此之外, 从图 6 中还可以清楚看出, 随着缓蚀剂浓度的增加, FeCl_2 吸收峰的强度逐渐减弱. 这表明随着缓蚀剂浓度的增加, 腐蚀体系中 FeCl_2 的浓度降低, X_{70} 钢被腐蚀的程度减弱, 缓蚀率会逐渐上升.

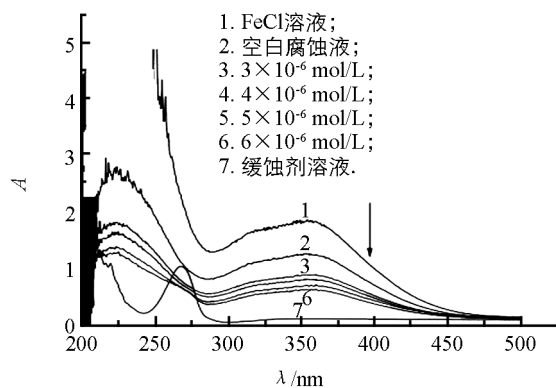


图 6 不同缓蚀剂浓度腐蚀液的紫外吸收光谱对比图

3 结 论

- 1) 本文以 α -十四烷基吡啶和 1,6-二溴己烷为原料合成了溴化-1,6-二(α -十四烷基吡啶)己烷, 其结构通过 NMR 和 MS 证实为目标化合物;
- 2) 失重法数据结果显示, 当缓蚀剂浓度为 $6\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 时, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 5 mol/L HCl 中对 X_{70} 钢的缓蚀率达 95%; SEM 和紫外吸收表征有效地证实了缓蚀剂能吸附在钢表面, 吸附模式符合兰缪尔吸附.
- 3) 根据热力学数据分析, 该缓蚀剂属于吸热型缓蚀剂, 温度越高越有利于吸附, 可用于高温环境试验.

参考文献:

[1] 吕向阳, 罗红群, 李念兵. 有机硼酸基团对铝缓蚀作用的研究 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2009, 31(5): 43—46.

[2] 刘 焱, 伍远辉, 罗宿星. SO_4^{2-} 对 Q235 钢在土壤中腐蚀行为影响的电化学研究 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2008, 30(7): 74—78.

[3] YILDIRIM A, MEHMET C. Synthesis and Evaluation of New Long Alkyl Side Chain Acetamide, Isoxazolidine and Isoxazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 155—165.

[4] ALISA, ALZMUAILEMH A. Hydrophobic-Tailed Bicycloisoxazolidines: A Comparative Study of the Newly Synthesized Compounds on the Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric and Sulfuric Acid Media [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 664—675.

[5] HOSSRINT S M A, AZIMI A. The Inhibition Effect of the New Schiff Base, Namely-2, 2'-[bis-N(4-Chlorobenzaldimin)]-1, 1'-Dithio Against Mild Steel Corrosion [J]. Materials and Corrosion, 2008, 59(1): 41—45.

- [6] HEGAZYM A. A novel Schiff Base-Based Cationic Gemini Surfactants; Synthesis and Effect on Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2610—2618.
- [7] POPOVA A, CHRISTOV M, VASILEV A, et al. Mono-and Dicationic Benzothiazolic Quaternary Ammonium Bromides as Mild Steel Corrosion Inhibitors. Part I: Gravimetric and Voltammetric Results [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 679—686.
- [8] YAO Shan-zhuo, JIANG Xiao-hui, ZHOU Li-mei, et al. Corrosion Inhibition of Iron in 20% Hydrochloric Acid by 1, 4/1,6-Bis (α -Octyl Pyridinium) Butane/Hexane Dibromide [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104: 301—305.
- [9] MOHDSAJID A, SUHAILB M, GOUTAM G, et al. Interactions between Cationic Gemini/Conventional Surfactants with Polyvinyl Pyrrolidone: Specific Conductivity and Dynamic Light Scattering Studies [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2009, 350: 51—56.
- [10] JAYAPERUMAL D. Effects of Alcohol-Based Inhibitors on Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119: 478—484.
- [11] 涂 胜, 蒋晓慧, 周丽梅, 等. BTP 双子表面活性剂的合成及其在 5M 盐酸中对 A3 钢的缓蚀性能研究 [J]. 西华师范大学学报: 自然科学版, 2011, 31(2): 113—120.
- [12] KABIR-UD D, MOHMAD S S, AIJAZ A D. Analysis of Mixed Micellar and Interfacial Behavior of Cationic Gemini Hexanedyl-1,6-bis (Dimethylcety Lammonium Bromide) with Conventional Ionic and Nonionic Surfactants in Aqueous Medium [J]. J Phys Chem B, 2010, 114, 6023—6032.
- [13] 白 玮, 李向红, 邓书端, 等. HCl 中吐温 40 在冷扎钢表面的缓蚀和吸附作用 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(2): 100—102.
- [14] 付 慧, 李向红, 邓书端, 等. 核桃叶提取物在盐酸介质中对钢缓蚀性能 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(1): 20—22.

Synthesis of a Gemini Quaternary Pyridine Salt and Evaluation of Its Corrosion Inhibition Property

TU Sheng¹, JIANG Xiao-hui², WANG Ya³,
TANG Qi¹, LI Chuan-qiang¹

1. Chong Qing Jiao Tong University, Chongqing 400074, China;

2. China West Normal University, Nanchong, Sichuan 673002, China;

3. Chong Qing Jiang Jin Tian Jia Bing Middle School, Jiangjin, Chongqing 402260, China

Abstract: In a study reported in this paper, 1,6-bis(α -tetradecylpyridinium) hexan dibromide was synthesized and the structure was characterized with ^1H NMR, ^{13}C NMR and MS. The corrosion inhibition of the 1,6-bis(α -tetradecylpyridinium) hexan dibromide on X₇₀ steel in 5 mol/L HCl was evaluated with the weight loss method. The results showed that 1,6-bis(α -tetradecylpyridinium) hexan dibromide was an efficient inhibitor and its inhibition efficiency increased with increasing concentration and temperature, being as high as 95% at 6×10^{-6} mol/L and 60 °C. The data of SEM and UV indicated that this inhibitor showed excellent corrosion inhibition and, therefore, is recommended for use in a high-temperature environment.

Key words: corrosion inhibitor; Gemini quaternary pyridine salt; X₇₀ steel; inhibiting property

责任编辑 潘春燕

