

建筑用化学品

N,N'-二(4,6-二氨基酸基-1,3,5-三嗪基)-己二胺 的合成及缓蚀性能

李国宇, 朱广军*

(南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以三聚氰氨为母体, 接入氨基酸(2-氨基乙酸、3-氨基丙酸、4-氨基丁酸、6-氨基己酸)和 1,6-己二胺, 设计、合成了 *N,N'*-二[4,6-二(2-氨基乙氧基)-1,3,5-三嗪基]-己二胺(TFYJ)、*N,N'*-二[4,6-二(3-氨基丙氧基)-1,3,5-三嗪基]-己二胺(TFBJ)、*N,N'*-二[4,6-二(4-氨基丁氧基)-1,3,5-三嗪基]-己二胺(TFDJ)、*N,N'*-二[4,6-二(6-氨基己氧基)-1,3,5-三嗪基]-己二胺(TFJJ) 4 个缓蚀剂。利用 FTIR、¹HNMR、MS 对其结构进行了表征。通过静态失重法、电化学法测试了 45[#] 碳钢在 1 mol/L 盐酸中的缓蚀性能, 量化计算了 TFJJ 的最高占据分子轨道能量值、最低未占据分子轨道能量值、Fukui 指数, 分析了缓蚀机理。结果表明, 4 个目标缓蚀剂在 1 mol/L 盐酸中对 45[#] 碳钢表现出优异的缓蚀效果。20 °C 下, 质量浓度为 100 mg/L 的 TFJJ 缓蚀率达到了 98.37% (失重法)。制备的缓蚀剂是以阴极为主的混合型缓蚀剂。TFJJ 符合 Langmuir 等温吸附方程, 是以化学吸附为主的自发过程, 其缓蚀作用发生在三嗪环和氨基上的 N 原子及羧基团上的 C、O 原子上。与市售缓蚀剂 NEUF485 相比, 合成的产品缓蚀率提高了 5.90%~10.62%, TFJJ 在质量浓度为 600 mg/L 的硬水下仍具有良好的耐硬水性。

关键词: 三嗪; 缓蚀剂; 氨基酸; 失重法; 电化学; 合成; 建筑化学品

中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)02-0430-11

Synthesis and corrosion inhibition performance of *N,N'*-bis (4,6-diamino acid-1,3,5-triazinyl)-hexanediamines

LI Guoyu, ZHU Guangjun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: Four kinds of corrosion inhibitors, *N,N'*-bis[4,6-bis(2-aminoacetoxy)-1,3,5-triazinyl]-hexanediamine (TFYJ), *N,N'*-bis[4,6-bis(3-aminopropionyl)-1,3,5-triazinyl]-hexanediamine (TFBJ), *N,N'*-bis[4,6-bis(4-aminobutyl)-1,3,5-triazinyl]-hexanediamine (TFDJ), *N,N'*-bis[4,6-bis(6-aminocaproic acid)-1,3,5-triazinyl]-hexanediamine (TFJJ), were designed and synthesized from cyanuric chloride, amino acid (2-aminoacetic acid, 3-aminopropionic acid, 4-aminobutyric acid, 6-aminocaproic acid) and 1,6-hexanediamine, and then characterized by FTIR, ¹HNMR and MS for structural analysis. The corrosion inhibition performance of 4 inhibitors for 45[#] carbon steel in 1 mol/L hydrochloric acid was evaluated by weight loss and electrochemical method. The highest occupied molecular orbital energy, the lowest empty molecular orbital energy and the Fukui index of inhibitor TFJJ were calculated quantitatively, the corrosion inhibition mechanism was also analyzed. The results showed that all four corrosion inhibitors exhibited excellent corrosion inhibition effect on 45[#] carbon steel in 1 mol/L hydrochloric acid. Especially, the corrosion inhibition rate of TFJJ with a mass concentration of 100 mg/L at 20 °C reaching 98.37% (weight loss method). The corrosion inhibitors obtained were ambiodic inhibitors but dominated with cathodic corrosion reaction suppressions. The adsorption process by TFJJ conformed to the Langmuir

收稿日期: 2022-06-06; 定用日期: 2022-08-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220529

作者简介: 李国宇(1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1343567736@qq.com。联系人: 朱广军(1963—), 男, 教授, E-mail: zhugj@njjust.edu.cn。

isotherm adsorption equation, and was a spontaneous adsorption process dominated by chemical adsorption. Its inhibition occurred on the N atoms of the triazine ring and amino group, and on the C and O atoms of carboxylic acid group. Compared with that of the commercially available corrosion inhibitor NEUF485, the corrosion inhibition rate of the products synthesized was increased by 5.90%~10.62%. Especially, TFJJ still maintained good hard water resistance under hard water with a mass concentration 600 mg/L.

Key words: triazine; corrosion inhibitor; amino acids; weight loss method; electrochemistry; synthesis; construction chemicals

碳钢具有优异的力学性能和相对较低的成本,已广泛应用在各个工业领域。在工业上,通常采用酸性溶液进行碳钢类器件的除锈,而酸洗则会加速金属的腐蚀^[1-2]。为了减缓金属的腐蚀,通过添加缓蚀剂来控制酸腐蚀金属是常用的有效方法之一^[3-6]。在众多的缓蚀剂中,实用的缓蚀剂多是由含有 N、O、S、P 等易提供孤对电子的原子或含不饱和键的活性基团分子构成的化合物^[7-8]。如果在化合物中引入更多的富电子基团,则可制备出更有效的缓蚀剂。VERMA 等^[9]和 GHAREBA 等^[10]报道了甘氨酸和 12-氨基十二酸的缓蚀性能,解释了这些化合物具有防腐效果归因于含有氨基和羧酸基团。

三聚氯氰(TCT)作为重要的精细化工产品,具有广泛的用途,可用于合成荧光增白剂、除草剂、活性燃料等^[11]。其 3 个 Cl 原子可以被—OH、—NH₂、—SH、—NHR 等取代。YOO 等^[12]以 TCT 为母体,接入甘氨酸(Gly)、亚氨基二乙酸(IDA),合成了 2 种不同取代基的缓蚀剂(Tris-Gly、Tris-IDA),对 Gly、IDA、5-氨基戊酸和 2 种新合成的缓蚀剂进行了缓蚀性能的考察。结果发现,在 1 mol/L 盐酸溶液中,Tris-Gly 和 Tris-IDA 的缓蚀效果明显优于 Gly、IDA、5-氨基戊酸,说明三嗪环的存在显著增强了腐蚀抑制性能。

本文拟以 TCT 为母体,接入氨基酸、1,6-己二胺,合成 4 种双子型缓蚀剂 *N,N'*-二(4,6-二氨基氨基-1,3,5-三嗪基)-己二胺。结构中三嗪环、氨基酸以及 1,6-己二胺上 N 原子所含有的孤对电子能有效改善这些分子在目标金属基底上的吸附^[13],形成保护膜,从而达到抑制金属腐蚀的效果。再通过静态失重法、电化学法研究其缓蚀性能,并从量子化学、吸附热力学、腐蚀动力学角度分析目标缓蚀剂的缓蚀机理,择优与同类型商用缓蚀剂 2,4,6-三(6-氨基己酸)-1,3,5-三嗪(NEUF485)进行对比。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TCT、2-氨基乙酸、3-氨基丙酸、4-氨基丁酸、

6-氨基己酸、1,6-己二胺,AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司;1,4-二氧六环、乙酸、丙酮、无水乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司;无水 Na₂CO₃、浓盐酸(质量分数 36%~38%)、无水氯化钙、NaOH,化学纯,南京晚晴化玻仪器有限公司;NEUF485,诺泰生物科技有限公司。

GS12-II 型电子恒速搅拌机,上海医械专机厂;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;DGG-905 型真空干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo 公司;Bruker-500 型核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;KH-7700 型光学显微镜,HiRox 公司。

1.2 缓蚀剂的合成

缓蚀剂的合成步骤如下:首先,在冰盐浴(0~5℃)下,向配有温度计的 1000 mL 四口烧瓶中依次加入 42.40 g (0.4 mol) 无水 Na₂CO₃、0.21 mol 氨基酸、300 mL 冰水混合物进行机械搅拌;接着,在 0~5℃下,将配制好的 TCT 的二氧六环溶液〔18.45 g (0.1 mol) 三聚氯氰、200 mL 二氧六环〕用恒压滴液漏斗滴加到上述反应体系中,2 h 内恒速滴完;在室温下搅拌 2 h 后加入 10.60 g (0.1 mol) 无水 Na₂CO₃,并将 1,6-己二胺水溶液〔5.81 g (0.05 mol) 1,6-己二胺、50 mL 去离子水〕缓慢滴加到反应体系;最后,升温至 120℃,在此温度下搅拌反应 4 h 后,反应体系冷却至 30℃,并用浓盐酸酸化至 pH=4.0~4.5,以沉淀出白色固体,抽滤,用丙酮洗涤并在 60℃下真空干燥 3 d;利用乙酸和丙酮(体积比 1:1)进行重结晶,抽滤。

N,N'-二[4,6-二(2-氨基乙酸基)-1,3,5-三嗪基]-己二胺(TFYJ),21.95 g 绿色固体产物,熔点 213~214℃,产率 77.53%。¹HNMR (500 MHz, D₂O), δ : 3.96 (s, 8H), 3.39 (d, $J=47.3$ Hz, 4H), 1.61 (s, 4H), 1.37 (s, 4H)。ESI-MS, m/z : [M+H]⁺测量值 568.95, 理论值 566.23。

N,N'-二[4,6-二(3-氨基丙酸基)-1,3,5-三嗪基]-己

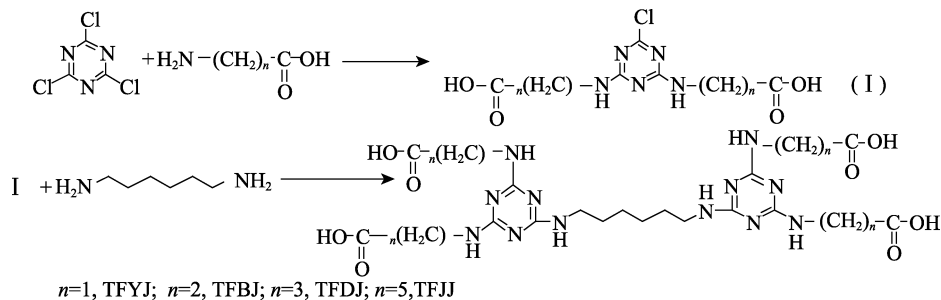
二胺 (TFBJ), 23.52 g 白色固体产物, 熔点 162~163 °C, 产率 75.50%。¹HNMR (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 11.91 (s, 2H), 6.88~6.26 (m, 6H), 3.54~3.35 (m, 12H), 2.46 (s, 8H), 1.58~1.37 (m, 4H), 1.26 (s, 4H)。ESI-MS, *m/z*: [M-H]⁺测量值 619.07, 理论值 622.29。

N,N'-二[4,6-二(4-氨基丁酸基)-1,3,5-三嗪基]-己二胺 (TFDJ), 25.32 g 白色固体产物, 熔点 143~144 °C, 产率 74.69%。¹HNMR (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 11.97 (s, 2H), 6.86~6.26 (m, 5H), 3.16 (s, 12H), 2.21 (d, *J*=7.3 Hz, 8H), 1.69 (s, 8H), 1.45 (s, 4H),

1.26 (s, 4H)。ESI-MS, *m/z*: [M-H]⁺测量值 677.75, 理论值 678.35。

N,N'-二[4,6-二(6-氨基己酸基)-1,3,5-三嗪基]-己二胺 (TFJJ), 32.24 g 黄色固体产物, 熔点 127~129 °C, 产率 81.62%。¹HNMR (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 11.94 (s, 4H), 6.97~6.13 (m, 6H), 3.29~3.07 (m, 12H), 2.19 (t, *J*=6.9 Hz, 8H), 1.62~1.36 (m, 20H), 1.26 (s, 12H)。ESI-MS, *m/z*: [M+H]⁺测量值 791.32, 理论值 790.48。

4 个缓蚀剂的合成路线如下所示:



1.3 静态失重法测试缓蚀性能

按照文献[14], 采用 45[#]碳钢, 规格 50 mm×25 mm×2 mm, 在不同温度下, 采用吊片法将试片置于含有不同质量浓度的缓蚀剂的 1 mol/L 的盐酸溶液中浸泡, 浸泡前后均需用丙酮、无水乙醇、去离子水依次清洗, 冷风吹干后置于 60 °C 下干燥 2 h。对腐蚀前后的试片进行称重, 从而计算其腐蚀速率和缓蚀率。

$$c_R = \frac{m_0 - m}{S \times t} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{c_{R_0} - c_R}{c_{R_0}} \quad (2)$$

$$\eta / \% = \frac{c_{R_0} - c_R}{c_{R_0}} \times 100 \quad (3)$$

式中: m_0 和 m 为静态失重测试前后腐蚀试片处理后的平均质量, g; S 为腐蚀试片在腐蚀介质中暴露的面积, m²; t 为浸泡时间, h; c_{R_0} 和 c_R 分别为空白组的腐蚀速率和添加缓蚀剂后各试样的腐蚀速率, g/(m²·h); θ 为表面覆盖度; η 为缓蚀率, %。

1.4 电化学法测试缓蚀性能

按照文献[12], 电化学测试采用传统的三电极体系, 以饱和 Ag/AgCl 为参比电极、1 cm² 的铂片电极为辅助电极、50 mm×25 mm×2 mm 的 45[#]碳钢为工作电极。工作电极表面用 1000~5000 目的砂纸打磨成镜面, 依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声 5 s, 冷风吹干并置于干燥器中干燥 24 h 备用, 采用铂电极夹夹持碳钢。在进行电化学测试之前, 将工作电极放入待测溶液中 3 h, 使体系达到稳态开路电压 (OCP)。极化曲线测试范围为(OCP±500) mV, 扫

描速率 1 mV/s。阻抗测试频率为 1.0×10⁻²~1.0×10⁵ Hz, 振幅为 10 mV 的正弦交流信号。所有电化学测试均在室温 (20 °C) 下进行。

其中, 动电位极化实验缓蚀率 (η' , %) 计算公式见式 (4), 电化学阻抗实验缓蚀率 (η'' , %) 计算公式见式 (5):

$$\eta' / \% = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (4)$$

式中: i_{corr}^0 和 i_{corr} 分别为空白腐蚀液和添加不同质量浓度缓蚀剂的腐蚀液在电极电流作用下的自腐蚀电流密度, mA/cm²。

$$\eta'' / \% = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \times 100 \quad (5)$$

式中: R_{ct}^0 和 R_{ct} 分别为空白腐蚀液和添加不同质量浓度的缓蚀剂的腐蚀液在电极电流作用下的电荷转移电阻, Ω·cm²。

1.5 吸附热力学测试

缓蚀剂的吸附热力学主要用于研究缓蚀剂吸附作用机理以及缓蚀剂分子与金属表面相互作用力类型。本文通过 Langmuir 等温吸附方程对其吸附过程进行分析, 使用式 (6)、(7) 进行相关计算, 具体如下:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + c \quad (6)$$

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp(-\Delta G_{\text{ads}}/RT) \quad (7)$$

式中: c 为加入缓蚀剂的浓度, mol/L; θ 为表面覆盖度; K_{ads} 为吸附平衡常数, L/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; ΔG_{ads} 为吉布斯

自由能, kJ/mol。

1.6 腐蚀动力学测试

通过 Arrhenius 公式 (8) 计算活化能, 分析碳钢腐蚀的动力学过程:

$$\ln c_R = \ln A_T - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

式中: c_R 为添加缓蚀剂后各试样的腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$; R 为气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; T 为绝对温度, K ; A_T 为指前因子, $g/(m^2 \cdot h)$; E_a 为 Arrhenius 活化能, kJ/mol 。

1.7 量子化学计算

采用 Gaussian 09W 软件包中的 DFT/B3LYP 方法, 在 6-31G++(d, p) 基组水平对 TFJJ 分子进行几何构型优化, 并进行频率分析, 确保所得结构为势能面上的极小点 (无虚频)。在同一基组水平上计算分子的前线轨道能量、Fukui 指数等参量。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂的结构表征

图 1 为缓蚀剂 TFYJ、TFBJ、TFDJ 及 TFJJ 的 FTIR 谱图。

以 TFJJ 分析为例, 三嗪环的 $-C=N-$ 面内环伸缩振动吸收峰从 1520 cm^{-1} (TCT) 移动到了 1550 cm^{-1} , $-C=O$ 键的伸缩振动吸收峰从 1630 cm^{-1} (6-氨基己酸) 移动到了 1670 cm^{-1} , 这与文献[15]报道的结果一致, 3300 cm^{-1} 处的吸收峰为仲胺 $-NH-$ 的伸缩振动, 以上分析说明, 成功合成了 TFJJ。其余 3 种目标缓蚀剂红外特征类似。

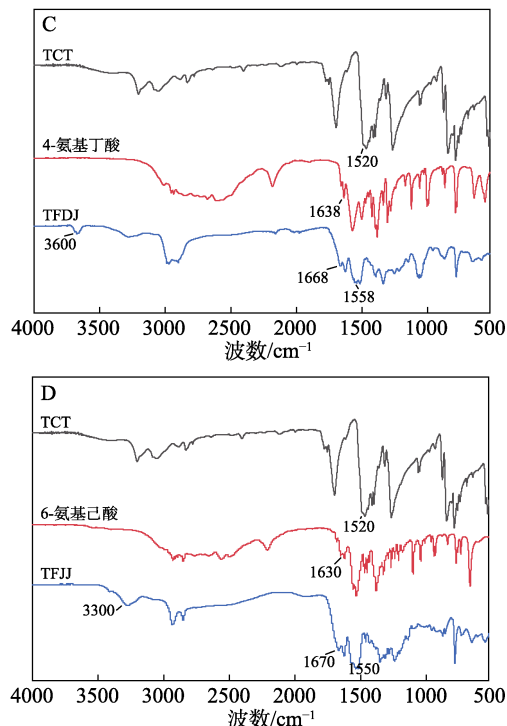
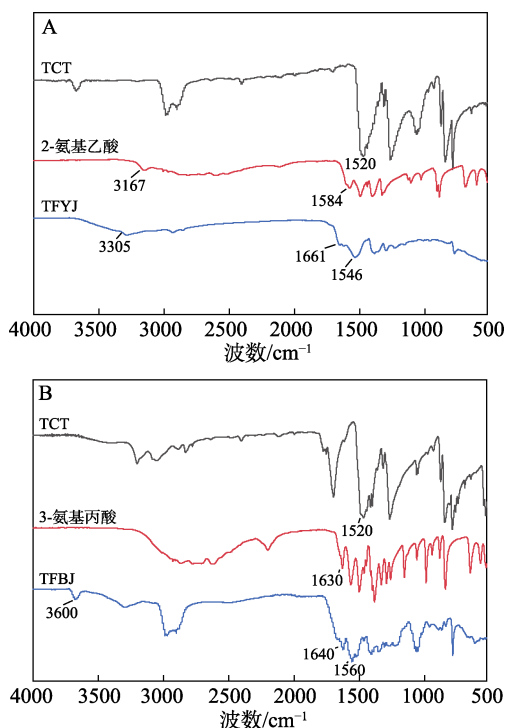


图 1 缓蚀剂 TFYJ (A)、TFBJ (B)、TFDJ (C) 及 TFJJ (D) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of corrosion inhibitors TFYJ (A), TFBJ (B), TFDJ (C) and TFJJ (D)

对 TFJJ 的 $^1\text{H NMR}$ 表征来说, $\delta 11.94$ 为 $-\text{COOH}$ 氢的化学位移; $\delta 6.97 \sim 6.13$ 为 $-\text{NH}-$ 氢的化学位移; $\delta 3.29 \sim 3.07$ 处为靠近 $-\text{NH}-$ 的 $-\text{CH}_2-$ 氢的化学位移; $\delta 2.19$ 为靠近 $-\text{COOH}$ 的 $-\text{CH}_2-$ 氢的化学位移; $\delta 1.62 \sim 1.36$ 和 1.26 为中间 $-\text{CH}_2-$ 氢的化学位移。综上所述, 可以证明 TFJJ 被成功合成。其余 3 种目标缓蚀剂氢化学位移类似, 且不同类型的氢数契合。而且 ESI-MS 测试结果表明, 4 个目标缓蚀剂测试的相对分子质量与理论值相符。

2.2 静态失重分析

根据失重实验结果, 各试样的腐蚀速率、表面覆盖度和缓蚀率分别由式 (1)~(3) 计算得出。表 1 为在室温 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) 下, 45# 碳钢在含不同质量浓度目标缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸中浸泡 48 h 的结果。

由表 1 数据可知, 在酸性环境中, 目标缓蚀剂的加入对碳钢的腐蚀具有明显的抑制作用, 即 4 个目标缓蚀剂具有良好的缓蚀性能。在选取的有效质量浓度内, 其缓蚀率都随着缓蚀剂质量浓度的增加而增大, 腐蚀速率随着缓蚀剂质量浓度的增加而降低。TFYJ 质量浓度达到 80 mg/L 时才有良好的缓蚀效果 ($\eta > 90\%$), 而 TFJJ 在质量浓度为 10 mg/L 时, 已展示了良好的缓蚀效果。TFYJ、TFBJ、TFDJ、TFJJ 烷基链长度从大到小的顺序为 $\text{TFJJ} > \text{TFDJ} > \text{TFBJ} > \text{TFYJ}$, 在选定质量浓度内, 缓蚀率为 $\text{TFJJ} >$

TFDJ>TFBJ>TFYJ, 说明一定长度的烷基链能有效地提高缓蚀剂的缓蚀率。这是因为, 随着烷基链长度的增加, 缓蚀剂供电子性逐渐增强, 即 N 原子具有更强的电负性, 从而可更好地吸附在金属表面, 进而更好地抑制腐蚀行为^[16]。

表 1 目标缓蚀剂的失重结果

Table 1 Weight loss results of target corrosion inhibitors

缓蚀剂	ρ /(mg/L)	c_R /[g/(m ² ·h)]	θ	η /%
TFYJ	0	8.351	—	—
	10	1.958	0.76554	76.54
	20	1.706	0.79571	79.57
	50	1.578	0.81104	81.10
	80	0.657	0.92133	92.13
	100	0.486	0.94180	94.18
TFBJ	0	8.351	—	—
	10	0.729	0.91271	91.27
	20	0.586	0.92983	92.98
	50	0.583	0.93019	93.02
	80	0.537	0.93570	93.57
	100	0.446	0.94659	94.66
TFDJ	0	8.351	—	—
	10	0.416	0.95019	95.02
	20	0.382	0.95426	95.43
	50	0.276	0.96695	96.69
	80	0.252	0.96982	96.98
	100	0.238	0.97150	97.15
TFJJ	0	8.351	—	—
	10	0.290	0.96527	96.53
	20	0.246	0.97054	97.05
	50	0.223	0.97330	97.33
	80	0.155	0.98144	98.14
	100	0.136	0.98371	98.37

注: “—” 为无, 下同。

TFJJ 的缓蚀效果优于其他 3 个目标缓蚀剂。选取 20、30、50、60、70 °C 5 个温度梯度 (20 °C 在表 1), 考察温度对 TFJJ 缓蚀率和腐蚀速率的影响, 数据列于表 2。由表 1 可知, 在 20 °C 下, TFJJ 质量浓度从 10 mg/L 增至 100 mg/L, 质量浓度增加 9 倍, 缓蚀率从 96.53% 增至 98.37%, 增加了 1.91%, 说明低质量浓度下的 TFJJ 就已经达到了很好的缓蚀效果。由表 2 可知, 随着温度的升高, TFJJ 对 45[#] 碳钢的缓蚀率也所有降低, 这是由于高温导致 45[#] 碳钢表面的 TFJJ 分子发生了脱附^[17]。随着温度的升高, TFJJ 分子运动加剧, 脱附速率快于吸附速率, 碳钢

表面吸附的缓蚀剂分子减少, 缓蚀效果变差。

表 2 TFJJ 的失重结果
Table 2 Weight loss results of TFJJ

温度/°C	ρ /(mg/L)	c_R /[g/(m ² ·h)]	θ	η /%
30	0	9.854	—	—
	10	0.377	0.96174	96.17
	20	0.326	0.96692	96.69
	50	0.101	0.98975	98.97
	80	0.219	0.97778	97.78
	100	0.196	0.98011	98.01
50	0	14.288	—	—
	10	0.588	0.95885	95.88
	20	0.513	0.96410	96.41
	50	0.473	0.96690	96.69
	80	0.357	0.97501	97.50
	100	0.324	0.97732	97.73
60	0	19.277	—	—
	10	0.956	0.95041	95.04
	20	0.856	0.95559	95.56
	50	0.802	0.95840	95.84
	80	0.646	0.96649	96.65
	100	0.601	0.96882	96.88
70	0	22.457	—	—
	10	1.702	0.92421	92.42
	20	1.586	0.92938	92.94
	50	1.522	0.93223	93.22
	80	1.342	0.94024	94.02
	100	1.288	0.94265	94.26

NEUF485 是市面上目前最常用的有机缓蚀剂之一, 其结构式如图 2 所示。根据式 (1)~(3) 计算其在室温 (20 °C) 下的各失重参数, 结果列于表 3。

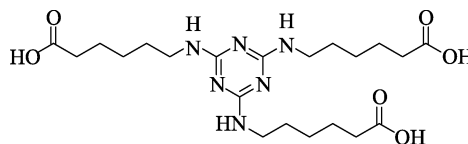


图 2 NEUF485 的结构式
Fig. 2 Structure of NEUF485

表 3 NEUF485 的失重结果
Table 3 Weight loss results of NEUF485

温度/°C	ρ /(mg/L)	c_R /[g/(m ² ·h)]	θ	η /%
20	0	8.351	—	—
	50	1.165	0.86050	86.05
	100	0.924	0.88935	88.93
	200	0.848	0.89846	89.85
	500	0.628	0.92480	92.48

通过对比表 1、3 数据可知,在室温下,市售缓蚀剂 NEUF485 在质量浓度为 500 mg/L 下,缓蚀率才达到 92.48%。质量浓度为 100 mg/L 时,缓蚀率为 88.93%,对比同质量浓度下的 TFYJ、TFBJ、TFDJ、TFJJ,缓蚀率分别比 NEUF485 缓蚀率提高了 5.90%、6.44%、9.24%、10.62%,说明自制的缓蚀剂的防锈效果优于目前商用的缓蚀剂。

2.3 电化学分析

2.3.1 动电位极化分析

根据 Tafel 曲线的实验结果,各试样的缓蚀率可由式(4)计算得出,自腐蚀电位(E_{corr})、 i_{corr} 、 b_a 、 b_c 、 η 列于表 4,其中, b_a 、 b_c 是通过外推阳极、阴极电流-电势相对直线获得。

表 4 目标缓蚀剂的极化参数

缓蚀剂	ρ / (mg/L)	E_{corr} / mV	i_{corr} / (mA/cm ²)	b_a / (mV/dec)	b_c / (mV/dec)	η /%
TFYJ	0	-381	27.84	0.1572	0.1569	—
	10	-342	14.58	0.1524	0.1284	47.63
	20	-344	13.04	0.1216	0.1449	53.16
	50	-376	10.86	0.1212	0.1909	60.99
	100	-349	3.93	0.0929	0.1697	85.88
TFBJ	0	-381	27.84	0.1572	0.1569	—
	10	-391	11.02	0.1168	0.1964	60.42
	20	-404	3.54	0.1051	0.1275	87.28
	50	-360	3.49	0.0635	0.2397	87.46
	100	-390	3.45	0.0593	0.2248	87.61
TFDJ	0	-381	27.84	0.1572	0.1569	—
	10	-306	4.72	0.1007	0.1989	83.05
	20	-356	4.68	0.0886	0.1782	83.19
	50	-321	2.36	0.0763	0.1794	91.52
	100	-323	1.22	0.0677	0.1715	95.62
TFJJ	0	-381	27.84	0.1572	0.1569	—
	10	-364	2.52	0.1063	0.1889	90.95
	20	-365	2.17	0.0817	0.1974	92.21
	50	-343	1.44	0.0535	0.2277	94.83
	100	-331	1.08	0.0635	0.2123	96.12

图 3 为 45[#]碳钢在不同质量浓度缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸中的极化曲线。从图 3 可以看出,目标缓蚀剂的质量浓度不会显著地改变 Tafel 曲线的形状,这表明目标缓蚀剂的加入没有改变腐蚀机理^[18],该类缓蚀剂腐蚀抑制行为类似于吸附性缓蚀剂。

一般地,吸附性缓蚀剂分子部分覆盖了金属表面的活性位点,这种覆盖通过减少氧化溶解和延缓氢释放反应达到对金属的保护。随着缓蚀剂质量浓度的增加,阴极和阳极的电流密度都在不断减少,且都低于空白样,阴极电流密度的变化明显大于阳极电流密度的变化。从而可以推断出,该缓蚀剂既

抑制阳极金属氧化溶解,也延缓阴极氢释放,且是以抑制阴极反应为主的混合型缓蚀剂^[19]。

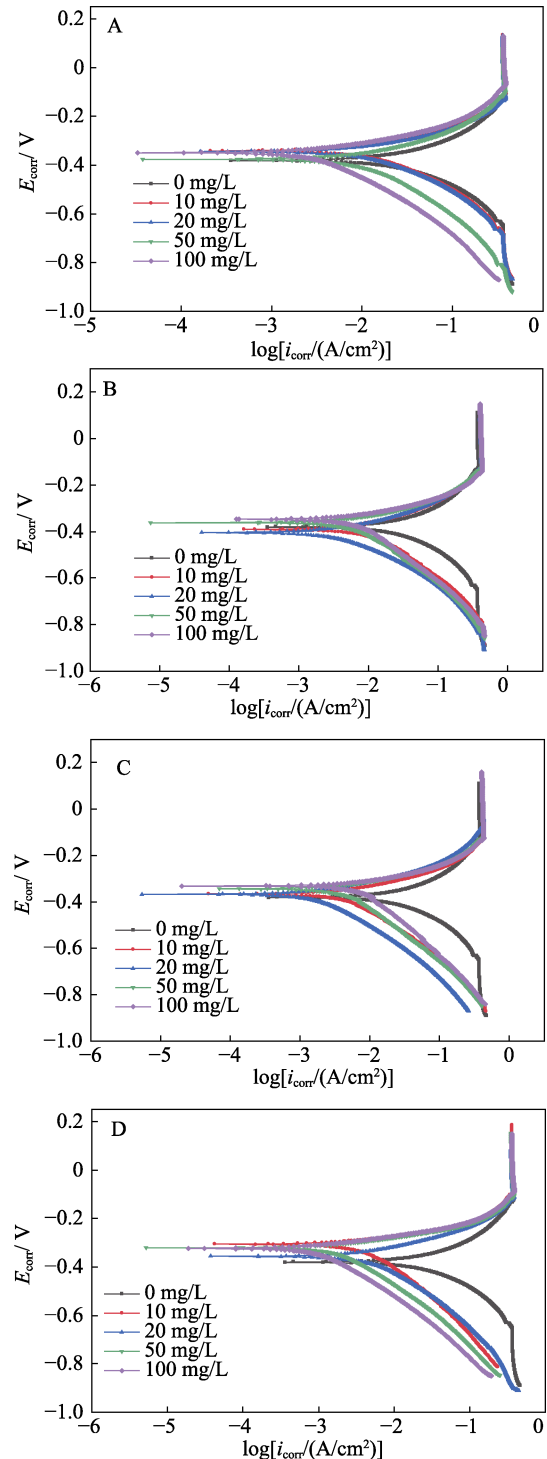


图 3 不同质量浓度 TFYJ (A)、TFBJ (B)、TFDJ (C) 及 TFJJ (D) 的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of TFYJ (A), TFBJ (B), TFDJ (C) and TFJJ (D) with different mass concentrations

由表 4 可以看出,随着缓蚀剂质量浓度的增大, E_{corr} 发生了正移,且 i_{corr} 呈下降趋势。质量浓度为 10 mg/L TFDJ 的最大自腐蚀电位差为 75 mV (< 85 mV)^[14],由此判断,*N,N'*-二(4,6-二氨基氨基-1,3,5-

三嗪基)-己二胺为阴阳混合型缓蚀剂。此外，随着缓蚀剂质量浓度的增加， i_{corr} 减少，缓蚀率增加，当质量浓度达到 100 mg/L 时，缓蚀率达到了 85.88% (TFYJ)、87.61% (TFBJ)、95.62% (TFDJ)、96.12% (TFJJ)。对比 YOO 等^[15]合成的 2,4,6-三(6-氨基己酸)-1,3,5-三嗪，在同等质量浓度 (100 mg/L) 下，动电位极化实验中，其缓蚀率只达到了 86.67%。结果显示，烷基链长越长，目标缓蚀剂的缓蚀率越高，且几乎都优于市售的 NEUF485 缓蚀性能。

2.3.2 电化学阻抗分析

根据电化学阻抗的实验结果，各缓蚀剂的缓蚀率可以由式 (5) 计算得出，相关阻抗参数列于表 5。根据阻抗图拟合的等效电路图如图 4 所示，其中 R_{ct} 为电荷转移电阻， Ω ； R_s 为溶液电阻， Ω ；CPE 为恒定相位元件。相关阻抗参数由 ZSimDemo 3.30d 拟合，拟合结果见表 5，其中 Y_0 为 CPE (恒定相位) 常数， n 为 CPE 指数。图 5 和 6 分别为 Nyquist 图和 Phase Bode 图。

表 5 缓蚀剂的阻抗参数

Table 5 Impedance parameter of corrosion inhibitors

缓蚀剂	$\rho/$ (mg/L)	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0/$ (mF/cm^2)	n	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\eta/\%$
TFYJ	0	0.495	16.10	0.878	0.856	—
	10	0.505	7.53	0.861	2.184	60.81
	20	0.477	5.22	0.872	2.901	70.49
	50	0.554	3.10	0.873	3.765	77.26
	100	0.512	4.03	0.841	9.204	90.70
TFBJ	0	0.495	16.10	0.878	0.856	—
	10	0.461	4.34	0.971	2.353	63.62
	20	0.464	1.86	0.958	3.281	73.91
	50	0.490	2.25	0.892	4.083	79.04
	100	0.635	3.09	0.803	17.260	95.04
TFDJ	0	0.495	16.10	0.878	0.856	—
	10	0.494	1.19	0.966	2.663	67.86
	20	0.505	1.66	0.919	4.526	81.09
	50	0.523	2.34	0.889	5.511	84.47
	100	0.578	2.05	0.807	19.810	95.68
TFJJ	0	0.495	16.10	0.878	0.856	—
	10	0.571	2.00	0.817	7.985	89.28
	20	0.512	1.84	0.836	9.938	91.39
	50	0.524	1.60	0.810	31.110	97.25
	100	0.569	1.64	0.781	50.360	98.30

从图 5 可以看出，所有的阻抗图都近似半圆，说明缓蚀剂的加入并没有改变腐蚀机理，但半圆都存在一定凹陷，这是由于电极表面的粗糙度和界面不均匀性引起的频散所致^[20]。此外，随着缓蚀剂质量浓度的增加，阻抗半圆弧的直径逐渐增大，说明缓蚀剂分子在金属表面堆积得越来越紧密，缓蚀效果越来越好。

图 6 为不同质量浓度缓蚀剂 TFYJ、TFBJ、TFDJ 及 TFJJ 的相位波德图。以 TFJJ 分析为例，从图 6D

只观察到一个时间常数。在整个频率范围内，随着缓蚀剂 TFJJ 质量浓度的增加，阻抗值也在不断增大，最大相位角的范围也在逐渐变宽，这些结果都验证了目标缓蚀剂可以有效地抑制 45# 碳钢在酸性环境中的腐蚀行为。

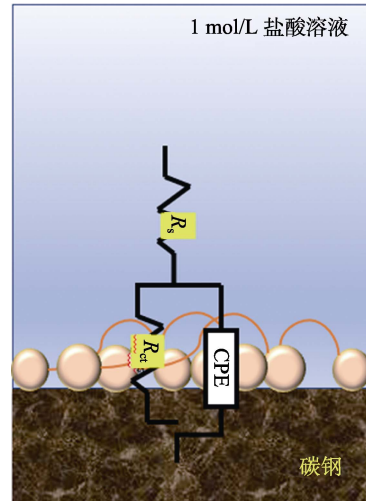
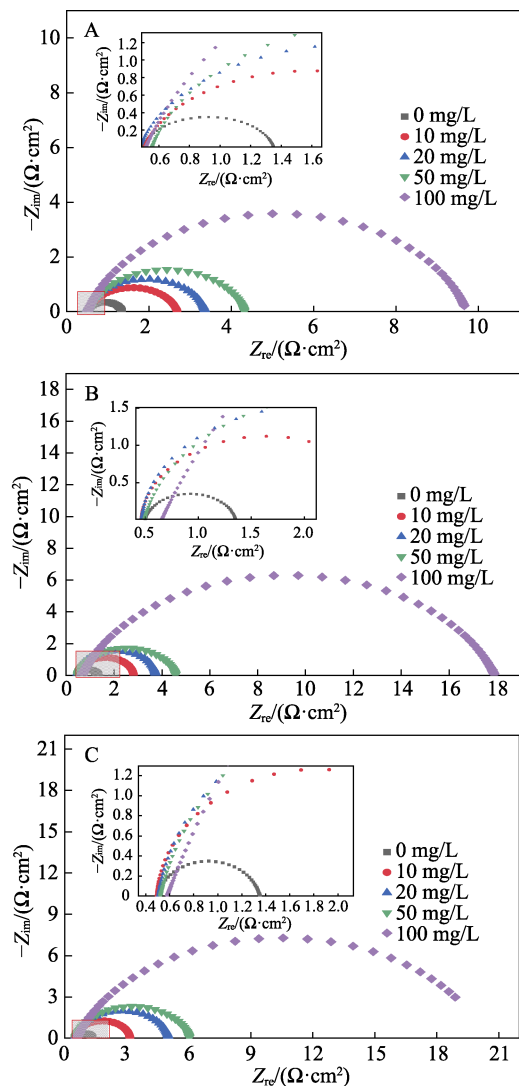


图 4 电化学阻抗等效电路图

Fig. 4 Electrochemical impedance equivalent circuit diagram



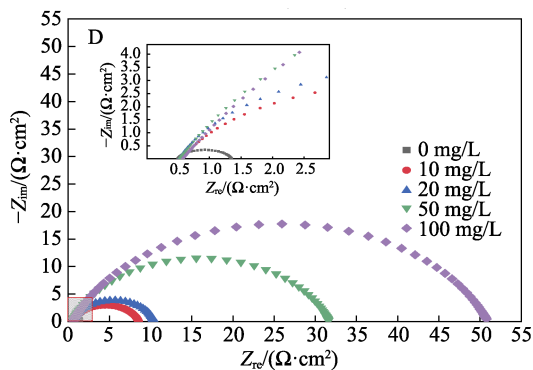


图 5 不同质量浓度缓蚀剂 TFYJ (A)、TFBJ (B)、TFDJ (C) 及 TFJJ (D) 的阻抗曲线

Fig. 5 Impedance curves of corrosion inhibitors TFYJ (A), TFBJ (B), TFDJ (C) and TFJJ (D) with different mass concentrations

从表 5 可以看出,随着缓蚀剂质量浓度的增加, R_s 变化不大, R_{ct} 显著增大, Y_0 与空白样相比,降低很多, R_{ct} 变化显著,说明金属腐蚀涉及电荷转移过程,金属表面形成了吸附性的保护膜。

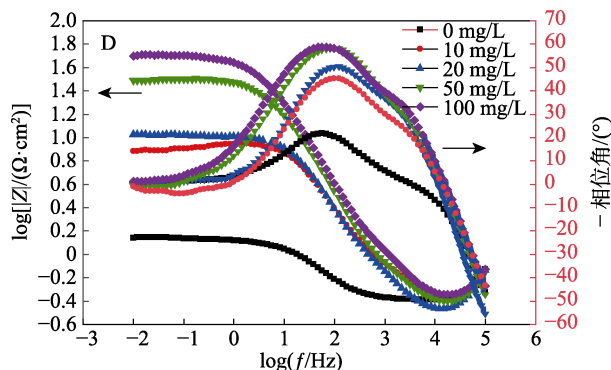


图 6 不同质量浓度缓蚀剂 TFYJ (A)、TFBJ (B)、TFDJ (C) 及 TFJJ (D) 的相位波德图

Fig. 6 Phase Bode plots of corrosion inhibitors TFYJ (A), TFBJ (B), TFDJ (C) and TFJJ (D) with different mass concentrations

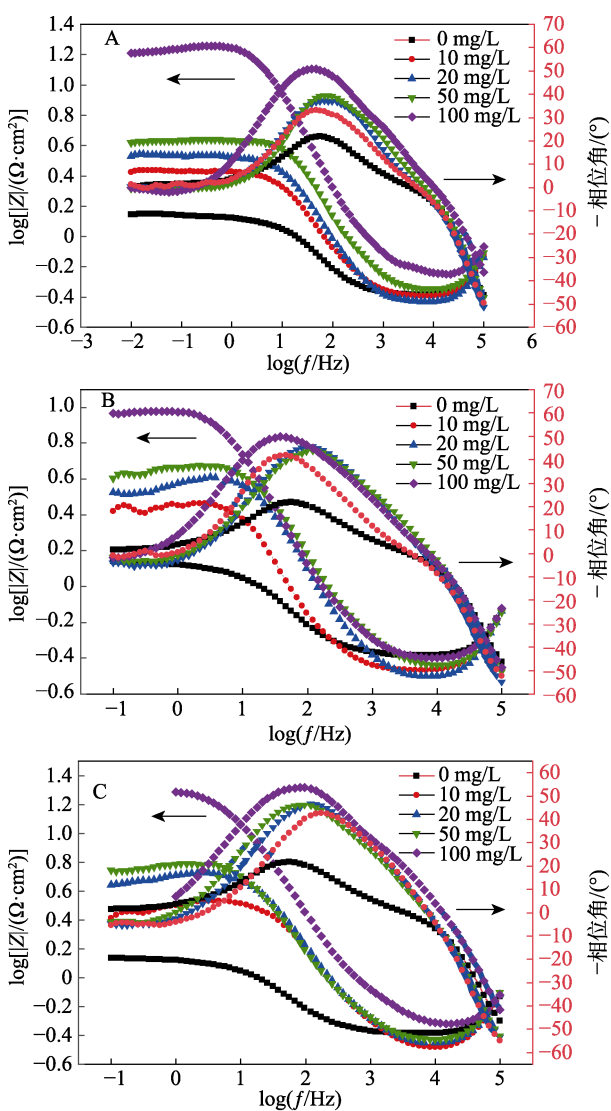
在一定的有效厚度下, Y_0 与介电常数成正比。而一般地,有机缓蚀剂的介电常数比水的介电常数小, Y_0 减小说明缓蚀剂吸附层逐渐代替水吸附层。随着缓蚀剂质量浓度的增加,阻抗弧增加,缓蚀率增加,当质量浓度达到 100 mg/L 时,缓蚀率达到了 90.70% (TFYJ)、95.04% (TFBJ)、95.68% (TFDJ)、98.30% (TFJJ),对比 YOO 等^[15]合成的 2,4,6-三(6-氨基己酸)-1,3,5-三嗪,在质量浓度为 100 mg/L 下,电化学阻抗实验中,其缓蚀率只达到了 87.80%。以上都说明,自制缓蚀剂的防锈性能优于市售的三元酸缓蚀剂 NEUF485。

由于缓蚀剂 TFJJ 优于其他 3 个目标缓蚀剂,所以后续机理验证以及化学计算均以 TFJJ 为例,与市售三元羧酸型 NEUF485 进行比较。

2.4 耐硬水分析

根据文献[21],配制质量浓度分别为 400、600 和 800 mg/L 的硬水溶液。将 TFJJ 和 NEUF485 分别配制成缓蚀剂质量分数为 5.0%、三乙醇胺、余量去离子水的稀释液(滴加三乙醇胺使 pH 保持在 8.5);然后,再将稀释液以质量分数 1.0%、2.0%、3.0%、4.0%和 5.0%溶于含有不同质量浓度硬水中。混合液体积为试管体积的 2/3~4/5,充分振荡试管,置于黑色背景下观察溶液情况。其结果列于表 6。

在实际添加使用过程中,要求缓蚀剂具有一定的抗硬水能力,硬水中多含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,会与羧酸型的缓蚀剂作用,从而降低缓蚀剂浓度,进而影响其腐蚀抑制效果。由表 6 可知,TFJJ 在质量浓度为 800 mg/L 硬水中、质量分数为 4.0%条件下才出现浑浊,而市售的 NEUF485 在质量浓度为 400 mg/L 硬水中、质量分数为 5.0%条件下已经出现浑浊。说明 TFJJ 更耐硬水。其中,TFJJ 在质量浓度为 600 mg/L 的硬水下仍具有良好的耐硬水性。图 7 为质量浓度为 800 mg/L 硬水、质量分数为 3.0%条件下,TFJJ

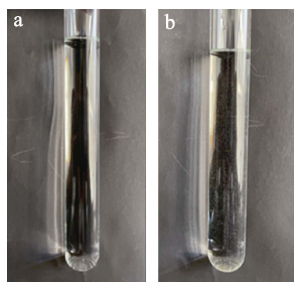


和 NEUF485 耐硬水实验对比图。发现 b 管中有少量白色颗粒，而 a 管澄清透明。

表 6 耐硬水实验
Table 6 Hard water resistance test

缓蚀剂	质量分数/%	硬水质量浓度/(mg/L)		
		400	600	800
TFJJ	1.0	-	-	-
	2.0	-	-	-
	3.0	-	-	-
	4.0	-	-	+
	5.0	-	-	+
NEUF485	1.0	-	-	+
	2.0	-	-	+
	3.0	-	+	+
	4.0	-	+	+
	5.0	+	+	+

注：“-”为溶液澄清透明；“+”为溶液浑浊。



a—TFJJ; b—NEUF485

图 7 耐硬水实验照片

Fig. 7 Pictures of hard water resistance test

2.5 吸附热力学分析

根据静态失重实验的相关结果，绘 c/θ 和 c 的关系图并进行线性拟合，拟合结果见图 8，相关参数见表 7。

从图 8 可以看出，不同温度下，线性拟合后的 R^2 接近于 1，说明 TFJJ 分子在 45# 碳钢表面符合 Langmuir 等温吸附过程。

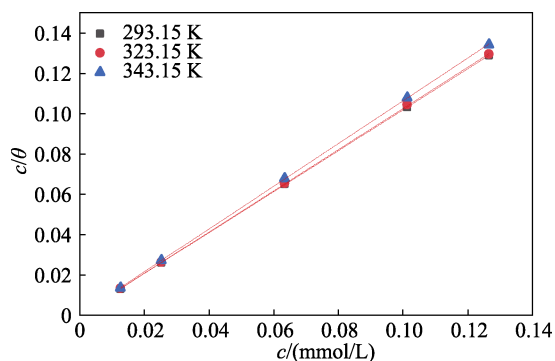


图 8 TFJJ 在不同温度下的 Langmuir 拟合曲线

Fig. 8 Langmuir fitting curves of TFJJ at different temperatures

表 7 TFJJ 的吸附热力学参数

Table 7 Adsorption thermodynamics parameters of TFJJ

T/K	R ²	K _{ads} /(L/mol)	ΔG _{ads} /(kJ/mol)
293.15	0.999	2.23×10 ⁶	-45.57
323.15	0.999	2.20×10 ⁶	-50.18
343.15	0.999	2.04×10 ⁶	-53.07

从表 7 可以看出，随着温度的升高， K_{ads} 逐渐降低， ΔG_{ads} 均 < 0 kJ/mol，说明缓蚀剂 TFJJ 分子吸附在金属表面是一个自发的过程，且 ΔG_{ads} 都 < -45 kJ/mol，说明 TFJJ 分子发生的是化学吸附。

2.6 腐蚀动力学分析

由 $\ln c_R$ 和 $1/T$ 拟合得到图 9。从图 9 可以看出，各曲线均具有良好的线性关系。根据直线的斜率和截距分别计算出 E_a 和 A_r ，相关结果列于表 8

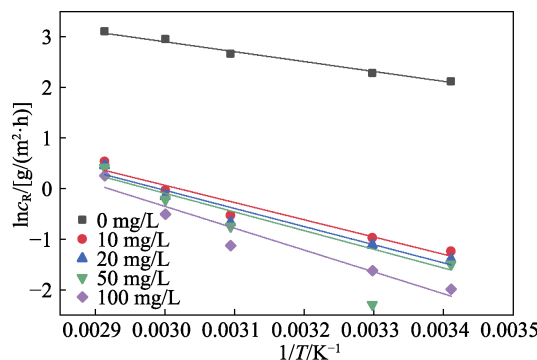


图 9 45# 碳钢在不同质量浓度 TFJJ 中的 Arrhenius 图

Fig. 9 Arrhenius diagrams of 45# carbon steel in TFJJ with different mass concentrations

表 8 TFJJ 在 1 mol/L 盐酸中的腐蚀动力学参数

Table 8 Corrosion kinetic parameters in 1 mol/L hydrochloric acid of TFJJ

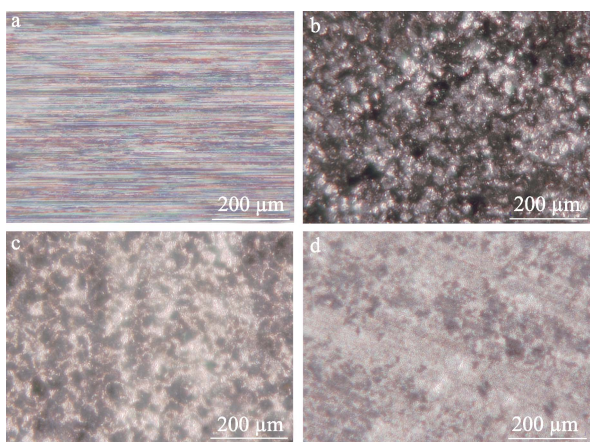
ρ /(mg/L)	斜率	E_a /(kJ/mol)	截距	$A_r \times 10^4$
0	-1957	16.27	8.78	0.65
10	-3409	28.34	10.29	2.94
20	-3587	29.82	10.73	4.57
50	-3695	30.75	10.99	5.93
100	-4321	35.92	12.61	29.95

经计算发现，添加缓蚀剂之后碳钢的活化能 E_a 和指前因子 A_r 呈明显增大的趋势，表明碳钢腐蚀的能垒提高，发生腐蚀困难，即腐蚀体系中加入缓蚀剂增加了腐蚀能垒，提高了缓蚀性能。随着缓蚀剂质量浓度的增加，吸附在碳钢表面的缓蚀剂分子累积，使碳钢的腐蚀位点减少，抑制了腐蚀行为。

2.7 光学显微镜分析

图 10 为 45# 碳钢在含或不含 TFJJ 或 NEUF485 的盐酸介质中浸泡 48 h 后的光学显微镜图。

从图 10 可以看出, 抛光过的 45[#]碳钢表面光滑, 除了一些打磨留下的划痕, 没有明显的腐蚀坑。裸露的 45[#]碳钢经过 1 mol/L 盐酸腐蚀后, 表面明显变暗, 出现大小不一、凹凸不平的腐蚀坑。而添加了质量浓度为 100 mg/L 的 TFJJ 或 NEUF485 的两款腐蚀液在腐蚀 45[#]碳钢表面 48 h 后, 45[#]碳钢表面出现少量的腐蚀坑, 但较光滑, 说明 TFJJ 或 NEUF485 的加入有效地减缓了金属的腐蚀行为, 进一步阻止了腐蚀介质向 45[#]碳钢基底转移, 并且可以明显看出, 经 TFJJ 处理的 45[#]碳钢表面的腐蚀坑比经 NEUF485 处理的 45[#]碳钢表面的腐蚀坑少。这也说明自制 TFJJ 缓蚀剂的缓蚀性能优于市售缓蚀剂。



a—45[#]碳钢; b—1 mol/L 盐酸; c—质量浓度为 100 mg/L NEUF485; d—质量浓度为 100 mg/L TFJJ

图 10 45[#]碳钢在含或不含 TFJJ 或 NEUF485 的盐酸介质中浸泡 48 h 后的光学显微镜图

Fig. 10 Optical microscope images of 45[#] carbon steel immersed in hydrochloric acid with or without TFJJ or NEUF485 for 48 h

2.8 量化分析

前线轨道理论认为^[22]: 化学反应主要发生在反应物的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间。图 11 为缓蚀剂分子 TFJJ 优化后的几何构型以及 HOMO 和 LUMO 的等值面图, 相关量化参数列于表 9。

表 9 前线轨道能量值
Table 9 Frontier orbital energies

缓蚀剂	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
NEUF485	-5.89	-0.11	5.78
TFJJ	-5.68	-0.25	5.43

注: E_{HOMO} 为最高占据分子轨道能量值; E_{LUMO} 为最低未占据分子轨道能量值; $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ 。

从图 11 可以看出, 分子的 HOMO 主要分布在三嗪环和氨基的 N 原子上, LUMO 分布在羧基团

的 C、O 原子上。这样的分布表明, 该缓蚀剂分子既可以给出电子与金属的空轨道作用, 又可以接收电子成键, 从而稳定吸附在金属表面。研究表明, ΔE 是考察分子稳定性的一项重要指标, 其值越小, 说明分子越不稳定, 越容易发生化学反应。从表 9 可知, TFJJ 的 ΔE 略低于 NEUF485, 说明 TFJJ 比 NEUF485 更容易发生化学反应。

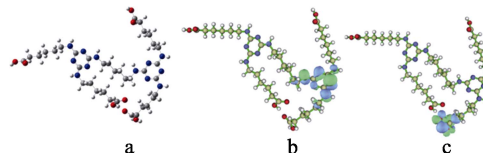


图 11 TFJJ 的几何优化构型 (a)、HOMO (b)、LUMO 分布 (c)

Fig. 11 Geometrically optimized configuration (a), HOMO (b), LUMO distribution (c) of TFJJ

为了进一步探讨缓蚀剂的反应活性位点, 采用 Multiwfn 软件对优化后的结构进行 Fukui 指数和双描述符计算, 结果列于表 10。

表 10 TFJJ 量化计算参数
Table 10 Quantum chemistry parameters of TFJJ

原子	Fukui(+)	Fukui(-)	双描述符
2(N)		0.06	-0.05
5(N)		0.06	-0.05
6(N)		0.07	-0.05
7(N)		0.04	-0.03
9(N)		0.04	-0.03
11(N)		0.04	-0.03
27(C)	0.08		0.08
28(O)	0.05		0.04
46(C)	0.05		0.05
47(O)	0.03		0.02
69(N)		0.04	-0.03
71(N)		0.06	-0.05
72(N)		0.06	-0.04
75(N)		0.06	-0.04
76(N)		0.04	-0.03
77(N)		0.04	-0.03
111(C)	0.05		0.05
112(O)	0.03		0.02
115(C)	0.04		0.04
116(O)	0.03		0.00

其中, Fukui(+)-考察的是亲核反应, Fukui(-)-考察的是亲电反应, 其值越大, 该类型越容易发生。而双描述符则是跟亲核、亲电两种反应都有联系, 双描述符越负的区域越可能是亲电位点, 越正则越容易遭受亲核进攻^[23]。从表 11 可以看出, 27(C)、

28(O)、46(C)、47(O)、111(C)、112(O)、115(C)、116(O)具有较大的 Fukui(+)数值,说明上述原子可能是亲核反应的活性位点,可以接收电子形成反馈键;而 12 个 N 原子均有较大的 Fukui(-)数值,说明 N 原子可能是亲电反应的活性位点,可以提供电子与金属空轨道形成配位键。同样地,从双描述符也可以看出, N 原子全是负值,越负代表越容易发生亲电反应;羧酸基团的 C、O 原子全是正值,且 C 原子的数值要比 O 原子数值大一点,越正代表越容易发生亲核反应。可以发现 27(C)的 Fukui(+)数值最大,达到了 0.08,它的双描述符也是最正的,达到了 0.08,预测 27(C)最先接收环境介质中的电子形成反馈键;6(N)的 Fukui(-)数值最大,达到了 0.07,它的双描述符也是最负的,达到了-0.05,预测 6(N)最先提供电子与 Fe 的 3d 空轨道进行配位,从而牢固地吸附在金属表面,达到缓蚀的效果。

图 12 为缓蚀剂分子的 Fukui 以及双描述符图。其中,图 12c 绿色代表亲核反应位点、蓝色代表亲电反应位点。从图 12 可以直观地看出,主要是由三嗪环和氨基上的 N 原子及羧酸基团上的 C、O 原子起到了腐蚀抑制作用

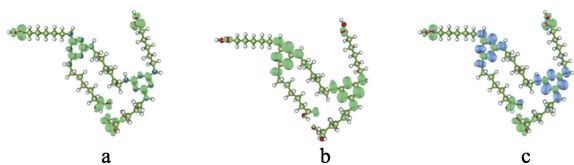


图 12 TFJJ 的 Fukui(+) (a)、Fukui(-) (b)、双描述符图 (c)
Fig. 12 Fukui(+) (a), Fukui(-) (b) and dual descriptor map (c) of TFJJ

2.9 机理分析

结合吸附热力学、表面分析以及量子化学,推断了缓蚀剂分子在 45[#]碳钢表面的作用机理,以 TFJJ 为例,如图 13 所示。

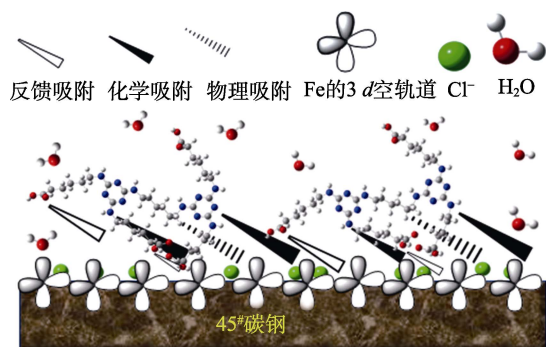


图 13 TFJJ 分子在 45[#]碳钢上吸附机理示意图
Fig. 13 Schematic diagram of adsorption mechanism of TFJJ molecules on 45[#] carbon steel

首先,部分 TFJJ 分子在酸性溶液中与 H⁺结合

质子化后,与吸附在金属表面的 Cl⁻发生静电相互作用(物理吸附);其次,含 π 电子的三嗪环可以与 Fe 的空 3d 轨道形成超共轭键(化学吸附);然后,羧酸基团中 C 原子接收电子形成反馈键(反馈吸附);最后,三嗪环和仲胺上的 N 原子的孤对电子也可以与 Fe 的空 3d 轨道形成配位键(化学吸附)。

3 结论

合成了 4 个 *N,N'*-二(4,6-二氨基氨基-1,3,5-三嗪基)-己二胺(TFYJ、TFBJ、TFDJ、TFJJ),并对其在 1 mol/L 盐酸中对 45[#]碳钢的缓蚀性能和缓蚀机理进行了分析。结果表明,同一温度下,随着质量浓度的增加,目标缓蚀剂的缓蚀率也增加,且皆优于市售缓蚀剂 NEUF485,提高了 5.90%~10.62%。且随着烷基链长的增加,缓蚀剂的缓蚀率逐渐增大。在质量浓度为 100 mg/L 时,室温下缓蚀率分别达到了 94.18%(TFYJ)、94.66%(TFBJ)、97.15%(TFDJ)、98.37%(TFJJ)。即使是在 70 °C 下,质量浓度 100 mg/L TFJJ 的盐酸溶液的缓蚀率仍可达 94.26%(失重法)。目标缓蚀剂是以阴极极化为主的混合型缓蚀剂。随着缓蚀剂质量浓度的增加,阻抗弧直径增大,电荷转移电阻 R_{ct} 显著增大,电荷累积,有机缓蚀剂的吸附膜代替了水层。在质量浓度为 600 mg/L 硬水下,TFJJ 缓蚀剂的耐硬水性优于市售缓蚀剂 NEUF485。TFJJ 在 45[#]碳钢表面的吸附遵循 Langmuir 等温吸附方程,吸附过程是以化学吸附为主的自发过程。量化结果表明,TFJJ 分子中的 N 原子具有较强的亲电活性,羧酸基团的 C、O 原子具有较强的亲核活性,从而可稳定地吸附在金属表面,抑制金属腐蚀的发生。本文可指导筛选出具有缓蚀性能的含氮、含羧基的有机化合物,同时可对同类缓蚀剂分子的结构加以修饰以期得到性能更优的缓蚀剂。

参考文献:

- [1] HOSSAIN N, ASADUZZANAN C M, KCHAOU M. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2021, 35(7): 673-690.
- [2] GONI L K M O, JAGAR M M A, QURAIISHI M A, et al. Bioinspired heterocyclic compounds as corrosion inhibitors: A comprehensive review[J]. Asian Chemical Editorial Society, 2021, 16(11): 1324-1364.
- [3] LIU J (刘晶), ZHANG G H (张光华), GUO D K (郭杜凯), et al. Synthesis and corrosion inhibition of a triazine polyether Gemini imidazole inhibitor[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(2): 419-425.
- [4] ZHANG G H (张光华), LIU J (刘晶), DONG Q C (董秋辰), et al. Synthesis and corrosion inhibition of two kinds of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate quaternary ammonium salts[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(5): 1056-1064.

(下转第 455 页)