

建筑用化学品

## 两种甲基丙烯酸二甲氨乙酯基季铵盐的合成及缓蚀性能

张光华, 刘 晶, 董秋辰, 倪美乐, 罗 杰, 杨冬冬

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 以甲基丙烯酸二甲氨乙酯为母体, 分别以氯丙烯和氯化苄为桥连基设计合成了两种季铵盐 (DMA-I 和 DMA-II)。利用红外光谱、核磁共振氢谱证实所得产物与设计相一致。通过失重实验、电化学实验、AFM、接触角等手段测试了 Q235 钢在含有 DMA-I 和 DMA-II 的 1mol/L 盐酸中的缓蚀性能, 探讨了其在 Q235 钢表面的吸附和缓蚀机理。结果显示: 在较高温度下, DMA-I 和 DMA-II 仍能牢固吸附在 Q235 钢表面, 当所加入缓蚀剂的质量浓度为 100 mg/L 时, 缓蚀率均可达 92.7% 以上, 显示出良好的缓蚀性能, 且 DMA-I 比 DMA-II 具有更好的缓蚀效果。热力学计算结果表明, DMA-I 和 DMA-II 在 Q235 钢表面的吸附是化学吸附, 过程自发、放热, 且符合 Langmuir 等温吸附, 属于良好的阳极型缓蚀剂。量子化学计算进一步研究了 DMA-I 和 DMA-II 的分子结构与活性位点, 结果表明, DMA-I 更容易提供或接受电子。

**关键词:** Q235 钢; 缓蚀; 电化学; 量子化学计算; Langmuir 吸附; 表面活性剂; 建筑用化学品

**中图分类号:** O647.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2020)05-1056-09

## Synthesis and corrosion inhibition of two kinds of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate quaternary ammonium salts

ZHANG Guanghua, LIU Jing, DONG Qiuchen, NI Meile, LUO Jie, YANG Dongdong

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Two kinds of quaternary ammonium salts (DMA-I and DMA-II) were designed and synthesized by using 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as matrix, and chloropropene and benzyl chloride as bridging groups, respectively. The obtained products were confirmed to be consistent with the designed by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Their corrosion inhibition were evaluated on Q235 steel in 1 mol/L hydrochloric acid by weight loss measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), AFM and contact angle tests. All results showed that DMA-I and DMA-II could still firmly adsorb on the surface of Q235 steel at higher temperature. When the mass concentration of DMA-I or DMA-II was 100 mg/L, the inhibition efficiency still reached over 92.7%. They exhibited excellent corrosion inhibition effects on Q235 steel in hydrochloric acid. Furthermore, DMA-I had better corrosion inhibition effect than DMA-II. The thermodynamic calculation results revealed that the adsorption of DMA-I and DMA-II on the surface of Q235 steel was chemical adsorption of the spontaneous exothermic process. The adsorption process was consistent with the Langmuir isotherm adsorption model. DMA-I and DMA-II were anodic corrosion inhibitors. The molecular structure and active sites of DMA-I and DMA-II were further studied by quantum chemical calculation. The results showed that DMA-I was easier to provide or accept electrons.

**Key words:** Q235 steel; corrosion inhibition; electrochemistry; quantum chemical calculation; Langmuir adsorption; surfactants; building chemicals

收稿日期: 2019-10-22; 定用日期: 2020-01-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191002

基金项目: 国家自然科学基金 (31670596); 陕西省重点研发计划项目 (2020GY-232)

作者简介: 张光华 (1968—), 男, 教授, E-mail: zhanggh@sust.edu.cn.

碳钢广泛应用于各种机械制造业、近代的石油化学工业、海洋开发等方面<sup>[1-2]</sup>。酸溶液(特别是盐酸)通常用于酸提取、酸清洗、酸除垢和油田酸化,会导致钢铁的腐蚀<sup>[3-4]</sup>,造成严重的经济损失和潜在的设备安全问题。

研究表明,使用缓蚀剂是防止金属腐蚀的有效方法。许多含有杂原子(N、O、S、P等)和不饱和键的化合物被称为高效缓蚀剂<sup>[5-7]</sup>。甲基丙烯酸二甲氨乙酯分子中有含氮元素的胺基,以及聚合性的乙烯基不饱和键,可发生均聚、季铵化等化学反应,且具有无毒、可降解等优良特性<sup>[8]</sup>,是制备环保型缓蚀剂的良好中间体。但对其的研究目前主要集中在塑料、纤维、石油添加剂、医药、水处理、造纸等领域的应用,少有作为缓蚀剂的报道。因此,可将此结构用作缓蚀剂寻求具有良好缓蚀性能的新型绿色缓蚀剂结构。

目前,对于缓蚀剂缓蚀性能的提高,大多使用引入不饱和键的方法。基于本课题组之前的报道<sup>[9-10]</sup>,发现引入不饱和的双键结构或强疏水的苯环结构可以有效提高缓蚀剂的缓蚀性能。而苯环结构中的键并不同于普通的双键,属于大 $\pi$ 键共轭结构,所以可将这两种不饱和键对缓蚀剂性能的影响进行比较。

基于以上问题,本文以甲基丙烯酸二甲氨乙酯为母体,以氯丙烯和氯化苄为桥连基,分别引入了不饱和的双键和苯环结构,合成了两种缓蚀剂 DMA-I 和 DMA-II。通过失重实验、电化学、接触角、AFM、量子化学计算等手段研究了它们在 Q235 钢表面上的缓蚀性能和吸附机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

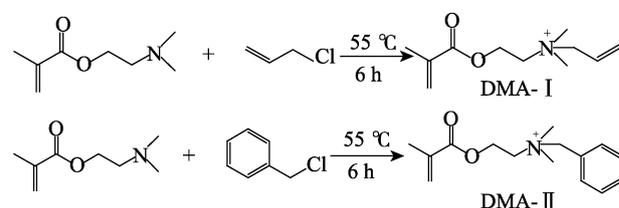
甲基丙烯酸二甲氨乙酯、氯丙烯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;氯化苄,天津市福晨化学试剂厂;浓盐酸(质量分数 37%)、无水乙醇、丙酮、乙醚,国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

VERTEX-80 型傅里叶变换红外光谱仪、ADVANCE III 400 MHz 型核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;PARSTATMC 型电化学工作站,美国 Princeton 科技公司;光学接触角测量仪,德国 Kruss 公司;AFM 5100 原子力显微镜,美国 Agilent 公司。

### 1.2 合成

以 DMA-I 为例。在三口烧瓶中加入 3.930 g (25 mmol) 甲基丙烯酸二甲氨乙酯和 15 mL 丙酮,振荡使其互溶;再将 1.913 g (25 mmol) 氯丙烯溶于 15 mL 丙酮,用滴液漏斗将其逐渐滴加于反应体

系中。使用冷凝回流装置,升温至 55 °C 搅拌反应 6 h。通过减压蒸馏除去丙酮,再使用乙醚多次洗涤、抽滤、烘干,得到白色颗粒状的目标产物 DMA-I,产率为 82.7%。采用同样的方法,可制得 DMA-II,产率为 81.5%,两种缓蚀剂的制备路线如下所示:



### 1.3 失重测试

失重实验采用规格为 50 mm×10 mm×2 mm 的 Q235 钢片,实验前将其表面分别用 100、200、400 和 800 目的金相砂纸逐级磨光。再将 Q235 钢片依次使用蒸馏水、无水乙醇、丙酮进行清洗,将钢片表面的污垢、油渍完全清除。对清洗过后的钢片干燥并称量。失重实验在不含和含有不同浓度 DMA-I 或 DMA-II 的 1 mol/L 的盐酸溶液中进行,温度范围为 30~60 °C,测试时间为 4 h。通过下式计算并记录其相应的腐蚀速率( $V$ )和缓蚀率( $\eta$ )。

$$V = \Delta m / (St) \quad (1)$$

$$\eta / \% = (V_0 - V) / V_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: $V_0$  为空白组的腐蚀速率, $V$  为添加缓蚀剂后各样品的腐蚀速率,mg/(cm<sup>2</sup>·h); $\Delta m$  为失重实验前后样品的质量损失,mg; $S$  为样品表面积,cm<sup>2</sup>; $t$  为失重时间,h。

### 1.4 电化学测试

电化学测试采用标准的三电极电池系统进行,采用饱和甘汞电极作为参比电极(SCE),铂电极为辅助电极(CE),工作面积为 1 cm<sup>2</sup> 的 Q235 钢片作为工作电极(WE)<sup>[11-13]</sup>。在 30 °C 下,于 1 mol/L HCl 溶液中分别加入或不加 DMA-I 和 DMA-II 缓蚀剂,进行电化学实验。在所有的电化学测试中,电极都要在电解液中浸泡 30 min 后达到稳定的开路电位(OCP)。稳定的开路电位表示电极不受电极质量或其他不利因素的影响。扫描速率为 1 mV/s,在稳态开路电位下,动态电位极化曲线测试在-650~300 mV 范围内进行。阻抗(EIS)测试在腐蚀电位下进行,通过叠加一个振幅为 10 mV 的正弦交流信号,可得到 1.0×10<sup>-2</sup>~1.0×10<sup>5</sup> Hz 的阻抗谱。

### 1.5 接触角测试

将处理好的钢片样品分别放入不含或含有 DMA-I 和 DMA-II 的盐酸溶液中进行腐蚀,4 h 后取出钢片,迅速用吹风机吹干,将待测样品用密封袋密封以隔绝空气。通过接触角测试考察 Q235 钢表

面的亲水疏水性能, 检测缓蚀剂 DMA-I 和 DMA-II 在其表面的吸附效果。

### 1.6 AFM 测试

将钢片样品用 800~2000 目的砂纸逐级磨光并清洗干净, 将其放入添加或未添加 DMA-I 和 DMA-II (60 mg/L) 的 1 mol/L 盐酸溶液中腐蚀 4 h, 结束后利用 AFM 观察其表面腐蚀形貌。

### 1.7 量子化学计算

利用 Material studio 7.0 软件中的 DMol<sup>3</sup> 进行量子化学计算, 得到理论数据。采用 GGA/BLYP 方法计算 DMA-I 和 DMA-II 分子的电子密度, 在 DND 基组水平上对 DMA-I 和 DMA-II 分子作几何全优化运算和频率分析, 保证计算结构为势能面最小点, 并计算 DMA-I 和 DMA-II 分子的前线轨道分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DMA-I 和 DMA-II 的结构表征

测得两种缓蚀剂的红外光谱见图 1。由图 1a 可知, 1000~675 cm<sup>-1</sup> 处为烯烃 C—H 面外弯曲振动峰, 1500~1100 cm<sup>-1</sup> 处为 C—C、C—O、C—N 伸缩振动特征峰, 1630 cm<sup>-1</sup> 处为 C=C 伸缩振动特征峰, 1900~1650 cm<sup>-1</sup> 处为 —C=O 伸缩特征峰, 3000~2700 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 伸缩振动特征峰。图 1b 中, 1675~1500 cm<sup>-1</sup> 处为苯环骨架伸缩振动特征峰, 880~680 cm<sup>-1</sup> 处为芳烃 C—H 面外弯曲振动峰, 其余部分同上述讨论一致。

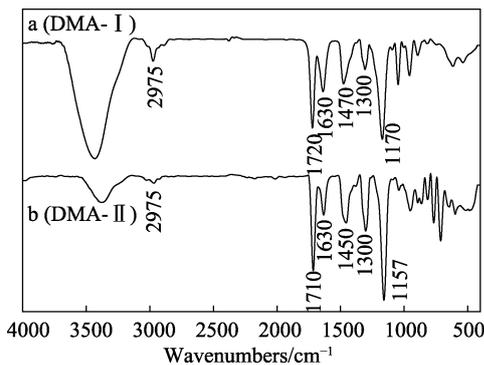


图 1 DMA-I 和 DMA-II 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of DMA-I and DMA-II

图 2 为两种缓蚀剂的核磁共振氢谱图 (溶剂为 D<sub>2</sub>O)。由图 2a 可知,  $\delta$  1.79 处为与 C=C 相连甲基上 3 个氢的特征峰,  $\delta$  3.00 处为与 N 原子相连的两个支链甲基上 6 个氢的特征峰,  $\delta$  3.60、3.89 处为主链上 N 原子左右两侧相连的亚甲基上 4 个氢的特征峰,  $\delta$  4.50 处为与 C—O 相连的亚甲基上两个氢的特征峰,  $\delta$  5.57、5.89 处为丙烯基中双键的两个 C 原子上 3 个氢的特征峰,  $\delta$  5.63、6.00 处为与饱和碳相连的双键碳上 2 个氢的特征峰。由图 2b 可知,

$\delta$  3.66、4.47 处为主链上 N 原子左右两侧相连的亚甲基上 4 个氢的特征峰,  $\delta$  7.45 处为苯环上 5 个氢的特征峰。图 2 中所有  $\delta$  4.70 处为 D<sub>2</sub>O 的溶剂峰。综上所述, 红外谱图及核磁共振氢谱图证实 DMA-I 和 DMA-II 被成功合成。

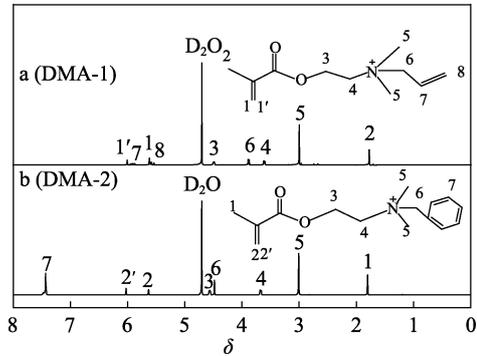


图 2 DMA-I 和 DMA-II 的核磁共振氢谱图

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of DMA-I and DMA-II

### 2.2 失重实验

图 3 为钢片在不同温度下, 不同浓度的 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中浸泡 4 h 后对应的缓蚀率的变化曲线。

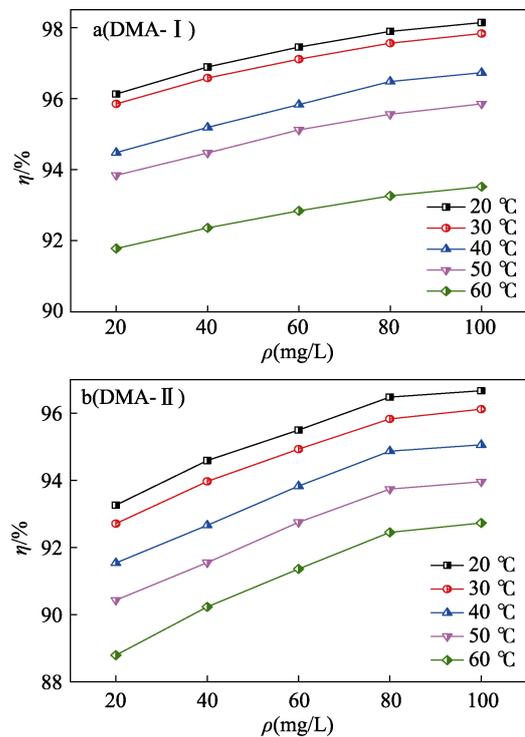


图 3 Q235 钢在不同温度和不同浓度下 DMA-I 和 DMA-II 中的缓蚀率

Fig. 3 Corrosion rate of Q235 steel at different temperatures and concentrations of DMA-I and DMA-II

由图 3 可知, 当盐酸中加入的 DMA-I 和 DMA-II 的浓度逐渐增大时, 缓蚀率呈现增大趋势, 这说明 DMA-I 和 DMA-II 分子在 Q235 钢表面的吸附量

和覆盖率逐渐增加, 有效阻隔了酸对金属的腐蚀, 降低了腐蚀速度, 从而使缓蚀率增加。20 °C 下, 当加入的 DMA-I 质量浓度为 100 mg/L 时, 缓蚀率可达 98.14%, 且变化逐渐稳定。相同浓度 DMA-II 的缓蚀率较 DMA-I 略低, 因此 DMA-I 比 DMA-II 具有更好的缓蚀效果。当温度升高时, DMA-I 和 DMA-II 的缓蚀率均略有降低, 这是由于高温使一部分吸附在 Q235 钢表面的 DMA-I 和 DMA-II 分子脱落而降低缓蚀率。但值得注意的是, 温度升高时, 缓蚀率降低的幅度较小, 在较高温度下, DMA-I 和 DMA-II 仍能牢固吸附在 Q235 钢表面。当所加入缓蚀剂的质量浓度为 100 mg/L 时, 缓蚀率均可达 92.7% 以上, 其中, 60 °C 下, 加入 DMA-I 的盐酸中缓蚀率高达 93.52%, 高于文献同等条件的报道值<sup>[9-10,14]</sup>, 表明 DMA-I 和 DMA-II 的缓蚀性能受温度影响不大, 在较高温度下依然可以牢牢地吸附在 Q235 钢表面。

### 2.3 电化学测试

在 30 °C 下, 采用电化学阻抗谱 (EIS) 对 Q235 钢试样在含有不同浓度 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡后的腐蚀行为进行了研究。在有或无缓蚀剂的酸性溶液中的 Nyquist 图及等效电路模型如图 4 所示。阻抗相关参数通过 ZSimpWin 软件拟合, 拟合结果见表 1。

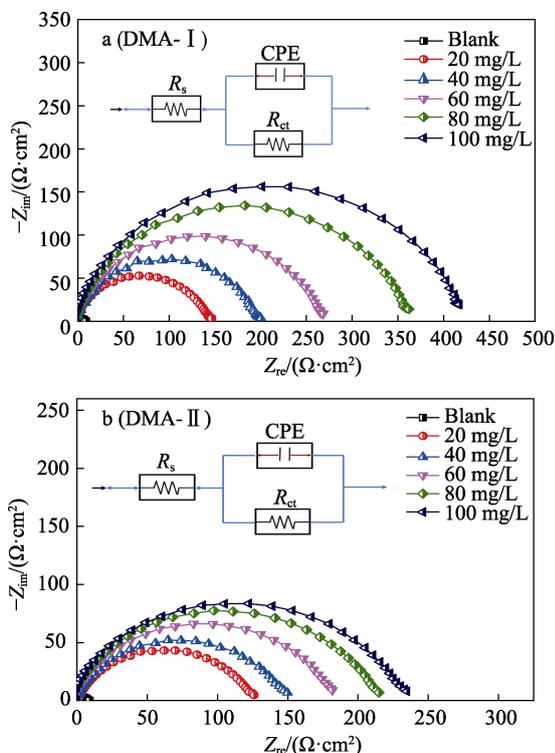


图 4 Q235 钢在不同浓度 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist diagrams of Q235 steel in 1 mol/L hydrochloric acid with different concentrations of DMA-I and DMA-II

表 1 不同浓度 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中 Q235 钢的阻抗拟合参数

Table 1 Impedance parameters of Q235 steel in 1 mol/L hydrochloric acid with different concentrations of DMA-I and DMA-II

缓蚀剂	$\rho$ /(mg/L)	$R_s$ /( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ /( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE		$\eta$ /%
				$C_{dl}$ /( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$n$	
空白	-	0.82	9.1	737.2	0.79	-
	20	0.93	146.3	156.8	0.83	93.78
	40	0.89	200.5	149.3	0.81	95.46
DMA-I	60	1.01	268.7	134.7	0.82	96.61
	80	0.97	362.4	127.9	0.80	97.49
	100	1.13	417.2	111.4	0.80	97.82
	20	0.95	126.0	174.3	0.81	92.78
	40	0.97	149.8	161.7	0.82	93.93
DMA-II	60	1.24	181.7	152.6	0.80	94.99
	80	1.08	215.2	144.0	0.81	95.67
	100	1.16	235.8	120.8	0.81	96.14

由图 4 可知, 所有的曲线均呈现近似半圆的单一容抗弧, 阻抗谱中凹陷的半圆表明在固液界面处存在非理想的电化学行为<sup>[15]</sup>。缓蚀剂添加前后容抗弧的形状并无变化, 所以两种缓蚀剂的加入会控制腐蚀反应的活性, 而不改变原本腐蚀反应的性质。加入两种缓蚀剂后, 电容半圆的直径显著增大, 且所加入缓蚀剂浓度越大, 电容半圆直径越大。表明碳钢表面吸附的 DMA-I 和 DMA-II 分子形成了一层保护膜, 当缓蚀剂加入量逐渐增大时, 保护膜变得越来越厚<sup>[8,16]</sup>。

在无缓蚀剂和不同浓度的 DMA-I 和 DMA-II 的情况下, 1 mol/L 盐酸中的 Q235 钢的极化曲线如图 5 所示, 相关极化参数见表 2。

由图 5、表 2 可以看到, DMA-I 的加入引起腐蚀速率的降低, 这是阴极和阳极 Tafel 曲线向较低电流密度方向位移的原因。这一现象表明, 阳极金属溶解和阴极析氢反应是通过缓蚀剂分子在金属表面覆盖而对腐蚀形成抑制<sup>[17]</sup>。同时, 添加的缓蚀剂浓度增加, 体系的缓蚀作用更加明显, DMA-I 的位移幅值大于 DMA-II, 说明 DMA-I 具有更好的缓蚀效果。加入缓蚀剂的溶液中阴极 Tafel 曲线的形状与空白溶液相比变化不大, 每条阴、阳极极化曲线斜率 ( $\beta_a$ 、 $\beta_c$ ) 变化很小, 即阴极反应机理不受缓蚀剂的影响<sup>[9,18]</sup>。另一方面, 变形的阳极曲线表明铁的溶解反应受到了明显的影响。此外, 加入 DMA-I 和 DMA-II 后, 腐蚀电位略微发生正向移动, 表明它们都是抑制阳极的阳极型缓蚀剂<sup>[19]</sup>。

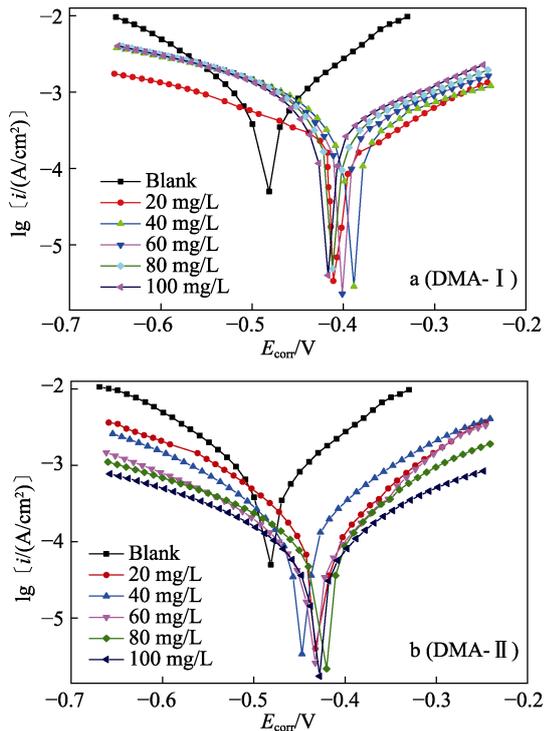


图 5 30 °C下, 不加或加入不同质量浓度 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中 Q235 钢的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of Q235 steel without or with different mass concentrations of DMA-I and DMA-II in 1 mol/L hydrochloric acid at 30 °C

表 2 不同质量浓度 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中 Q235 钢的极化拟合参数

Table 2 Polarization parameters of Q235 steel in 1 mol/L hydrochloric acid with different mass concentrations of DMA-I and DMA-II

缓蚀剂	$\rho^l$ (mg/L)	$E_{corr}$ (mV/SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\eta/\%$
空白	-	-481.30	50.1	83.4	-130.7	-
	20	-441.32	3.2	105.9	-137.8	94.17
	40	-430.78	2.5	108.2	-130.3	94.44
DMA-I	60	-427.63	2.3	107.4	-138.5	95.81
	80	-436.45	1.8	107.6	-129.4	96.72
	100	-424.57	1.6	108.0	-127.4	97.09
	20	-432.53	4.0	85.2	-127.1	92.02
	40	-447.21	3.4	77.6	-131.3	93.21
DMA-II	60	-432.78	2.6	81.8	-135.2	94.81
	80	-420.24	2.2	88.3	-125.7	95.61
	100	-427.97	2.0	93.2	-122.3	96.01

### 2.4 吸附等温线考察

吸附等温线提供了缓蚀剂与金属表面相互作用的重要信息。DMA-I 和 DMA-II 分子在 Q235 钢表面形成吸附, 从而阻隔了腐蚀性的  $\text{H}^+$  对于金属腐蚀的进行。使用 Langmuir 吸附等温式 (如下所示)

计算相关热力学参数。

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + c \quad (3)$$

式中:  $c$  为 DMA-I 和 DMA-II 的浓度 (mol/L);  $\theta$  为表面覆盖度;  $K_{\text{ads}}$  为吸附平衡常数 (L/mol)。

根据失重实验的相关结果, 绘制  $c/\theta$  和  $c$  的关系图并且进行线性拟合。吉布斯吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  可通过下式计算。

$$K_{\text{ads}} = \left( \frac{1}{55.5} \right) \exp \left( \frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \right) \quad (4)$$

式中: 55.5 是溶剂水的浓度 (mol/L);  $R$  是标准气体常数 8.314 J/(mol·K);  $T$  为热力学温度 (K)。

相关吸附参数见表 3。

表 3 DMA-I 和 DMA-II 在不同温度下的吸附参数  
Table 3 Adsorption parameters of DMA-I and DMA-II at different temperatures

缓蚀剂	$T/\text{K}$	$K_{\text{ads}}/$ (L/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^0/$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{ads}}^0/$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{ads}}^0/$ (J/(mol·K))
DMA-I	293	244365	-40.01	-0.70	134.16
	303	242130	-41.35		134.16
	313	240619	-42.70		134.18
	323	238546	-44.04		143.04
	333	236098	-45.37		134.14
DMA-II	293	162754	-40.15	-9.23	105.53
	303	161812	-40.33		102.64
	313	137551	-41.24		102.27
	323	120481	-42.20		102.07
	333	117370	-43.44		102.7325

图 6 是 DMA-I 和 DMA-II 在不同温度下的 Langmuir 等温吸附拟合线。由图 6 可以看出, 在不同温度下的 Langmuir 等温吸附拟合线的斜率几乎都等于 1, 表明 DMA-I 和 DMA-II 在碳钢表面的吸附与 Langmuir 等温吸附线相吻合, 且 DMA-I 和 DMA-II 分子可以吸附在 Q235 钢表面形成保护膜, 阻隔其受到酸液的腐蚀作用<sup>[20]</sup>。

根据 Van't Hoff 公式 (如下所示) 计算出吸附热  $\Delta H_{\text{ads}}^0$ 。

$$\ln K_{\text{ads}} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT} + X \quad (5)$$

式中:  $X$  是积分常数;  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  为吸附热, kJ/mol。

根据吸附熵  $\Delta S_{\text{ads}}^0$  与吸附热的关系 (如下所示) 可以得到吸附熵  $\Delta S_{\text{ads}}^0$ 。

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (6)$$

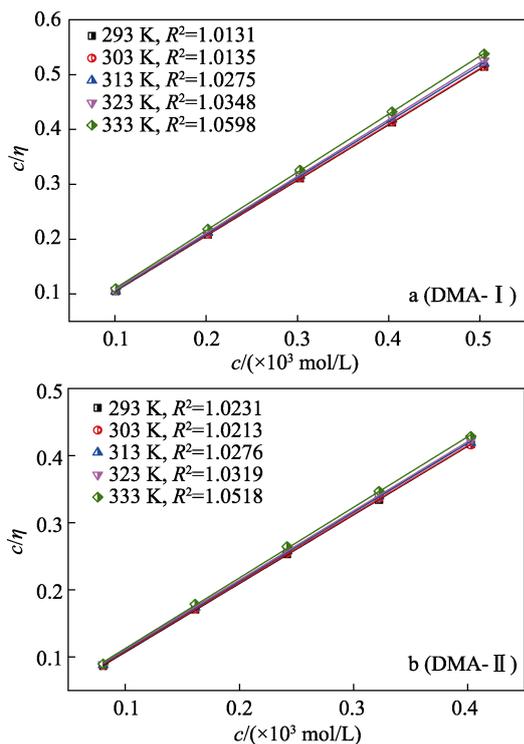


图 6 不同温度下 DMA-I 和 DMA-II 的 Langmuir 等温拟合线

Fig. 6 Langmuir isothermal fitting lines of DMA-I and DMA-II at different temperatures

由表 3 中相关参数可以看出, DMA-I 和 DMA-II 在不同温度下的吸附平衡常数  $K_{ads}$  均很高, 表明 DMA-I 和 DMA-II 均能牢固吸附在 Q235 钢表面, 并且在较高温度下仍然保持良好的缓蚀效果。吸附自由能  $\Delta G_{ads}^0$  均是负值, 说明 DMA-I 和 DMA-II 分子是自发吸附在 Q235 钢表面。

通常, 当  $\Delta G_{ads}^0 < -40$  kJ/mol 时属于化学吸附(电荷共享或形成共价键), 当  $\Delta G_{ads}^0 > -20$  kJ/mol 时属于物理吸附(静电之间的相互作用)<sup>[21]</sup>。DMA-I 和 DMA-II 的  $\Delta G_{ads}^0$  均小于 -40 kJ/mol, 所以 DMA-I 和 DMA-II 在 Q235 钢表面的吸附属于化学吸附。吸附热均为负值, 说明两种缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附都是放热反应。吸附熵  $\Delta S_{ads}^0$  均为正值, 表明这两种吸附都是熵增过程。虽然缓蚀剂分子在 Q235 钢的表面吸附是熵减过程, 但是水分子脱附是熵增过程, 而且水分子因为分子量小, 体积小, 所以脱附的数量多, 熵增过程大。因此, 整个吸附过程呈熵增过程。

图 7 中  $\ln K_{ads}$  和  $1/T$  的关系曲线可以拟合得到  $\Delta H_{ads}^0$ 。图 7 可知, DMA-I 和 DMA-II 的  $\ln K_{ads}$  与  $1/T$  拟合结果几乎呈一条直线, 说明实验因人工因素和环境因素产生的误差不大, 证明了实验结果的准确性。

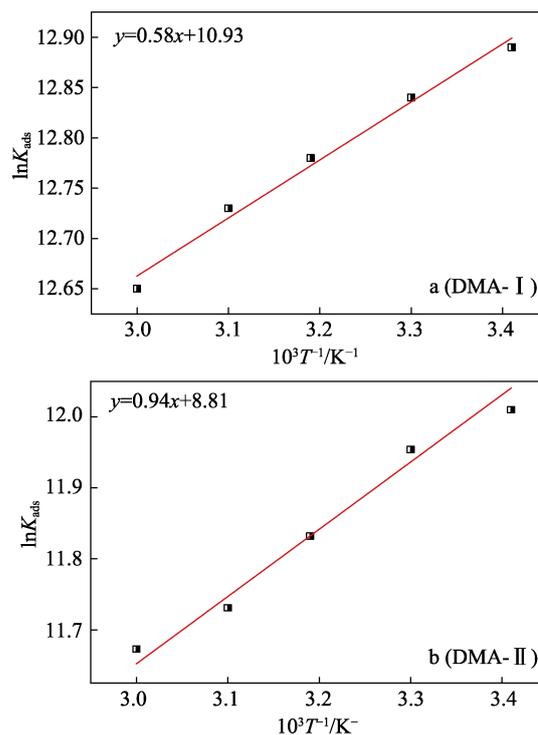


图 7 DMA-I 和 DMA-II 的  $\ln K_{ads}$  与  $1/T$  的关系曲线  
Fig. 7 Relationship between  $\ln K_{ads}$  and  $1/T$  for DMA-I and DMA-II

### 2.5 活化能测试

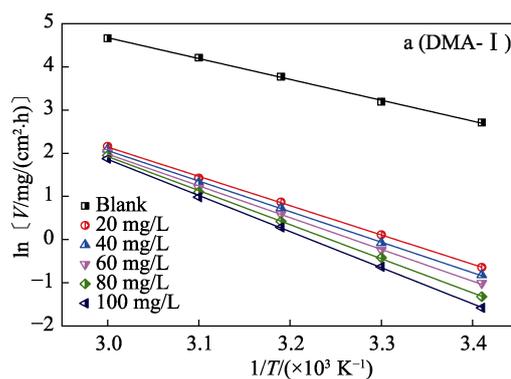
为深入讨论两种缓蚀剂在 Q235 钢表面的缓蚀作用, 采用阿伦尼乌兹公式(如下所示)进行讨论。

$$V = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

式中:  $V$  为腐蚀速率,  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ;  $A$  为指前因子;  $E_a$  为活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ; 不同温度下,  $E_a$  可以由  $\ln V$  和  $1/T$  拟合得到。

Q235 钢在含有不同浓度 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中的 Arrhenius 图见图 8, 相应的活化能参数见表 4。

由图 8 可知, 活化能越高, 腐蚀速率越低。经计算, 在不同温度下, 不同浓度的 DMA-I 和 DMA-II 的活化能  $E_a$  均大于空白盐酸下的  $E_a$ 。通常,  $E_a$  在 40~800 kJ/mol 时属于化学吸附<sup>[22]</sup>。



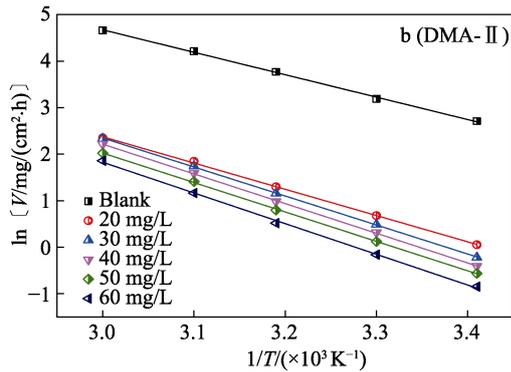


图 8 Q235 钢在含有不同质量浓度 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中的 Arrhenius 图

Fig. 8 Arrhenius plots of Q235 steel in 1 mol/L hydrochloric acid containing different mass concentrations of DMA-I and DMA-II

表 4 不同质量浓度 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中的  $E_a$

Table 4 Activation energy parameters for Q235 steel in 1 mol/L hydrochloric acid with different mass concentrations of DMA-I and DMA-II

缓蚀剂质量浓度	空白	20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
DMA-I	38.16	56.20	59.55	62.32	65.24	69.01
DMA-II	38.16	46.66	51.44	52.83	53.01	56.23

由表 4 可知, DMA-I 和 DMA-II 在 Q235 钢表面的吸附均属于化学吸附。

### 2.6 接触角测试

30 °C 下, Q235 钢在加入不同浓度 DMA-I 或 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸溶液中浸泡 4 h 后的表面接触角测试结果如图 9 所示。

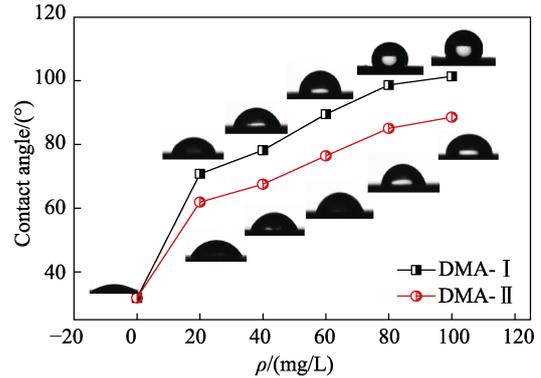


图 9 Q235 钢在有无 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中浸泡 4 h 后的接触角

Fig. 9 Contact angles of Q235 steel after soaking in 1 mol/L hydrochloric acid with or without DMA-I and DMA-II for 4 h

由图 9 可知, Q235 钢表面的接触角随着所加入缓蚀剂浓度的增大而增大。这表明加入 DMA-I 和 DMA-II 后, Q235 钢表面逐渐形成了一层疏水膜<sup>[23]</sup>, 阻碍其与腐蚀性液体直接接触, 因此产生了一定的缓蚀性能。同时由图 9 还可知, 被含有 DMA-II 的盐酸溶液浸泡的钢片, 在相同浓度下的接触角略小于含 DMA-I 的盐酸溶液, 这可能是因为 DMA-II 结构中的苯环结构空间位阻较大, 吸附在碳钢表面时排布空隙较大, 总吸附量较少, 从而造成其疏水效果略差, 缓蚀效果略低于 DMA-I。

### 2.7 AFM 测试

通过 AFM 测试可以直观地看出 Q235 钢表面的三维形貌, 从而清楚地反映了金属表面的腐蚀情况。图 10a 为 30 °C 下, Q235 钢在未添加缓蚀剂的 1 mol/L

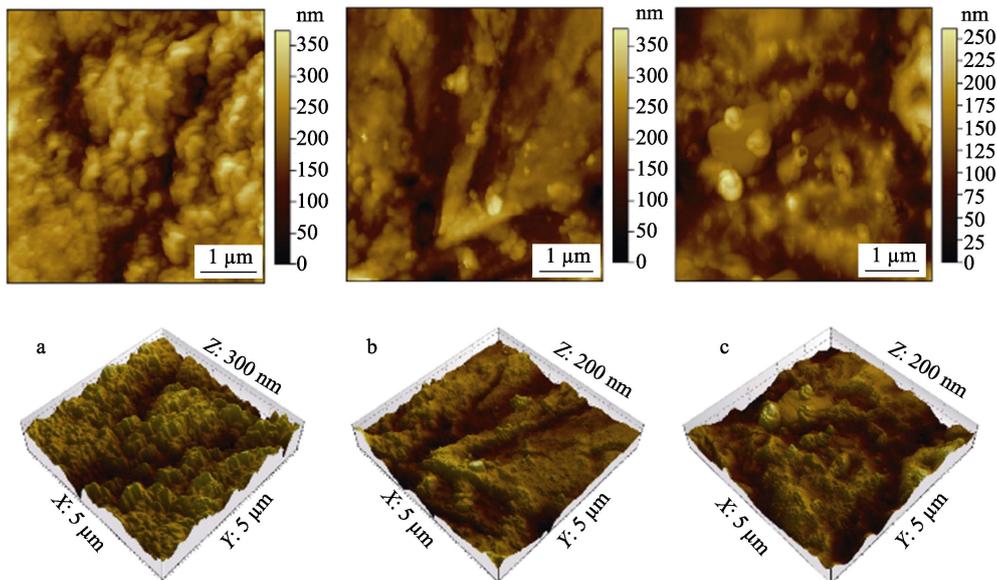


图 10 Q235 钢在有无 DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 盐酸中浸泡 4 h 后的 AFM 图

Fig. 10 AFM 3D morphologies of Q235 steel after corrosion in 1 mol/L hydrochloric acid with or without DMA-I and DMA-II for 4 h at 30 °C

盐酸中浸泡 4 h 的三维形貌图, 可以明显看出, 钢表面腐蚀非常严重, 呈现出沟壑明显的山状, 表面粗糙度为 97.8 nm, 图 10b、c 为 30 °C 下, 将 Q235 钢片分别在添加 60 mg/L DMA-I 和 DMA-II 的 1 mol/L 的盐酸中浸泡 4 h 后的三维形貌。与图 10a 相比, 加入 DMA-I 和 DMA-II 后的 Q235 钢片的表面粗糙度明显下降, 沟壑均较为平缓, 且 10b 较 10c 表面更为平缓, 表面粗糙度分别降至 29.3 nm、36.2 nm。所以, DMA-I 较 DMA-II 表现出更好的缓蚀性能。

2.8 量子化学计算

通过量子化学计算进一步研究了 DMA-I 和 DMA-II 的分子结构与分子密度分布的关系。图 11a、d 分别为 DMA-I 和 DMA-II 优化后的目标分子几何构型, 图 11b、e 和图 11c、f 分别为 DMA-I 和 DMA-II 的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LOMO) 的密度分布。

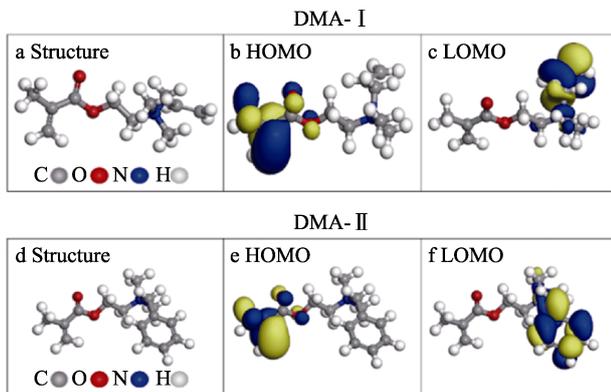


图 11 DMA-I 和 DMA-II 的优化分子结构和前线轨道能量分布

Fig. 11 Frontier molecular structure and frontier orbital energy distribution of DMA-I and DMA-II

通常认为最高占据分子轨道的能量是分子的供电子能力, 最低未占据分子轨道的能量则代表其接受电子的能力<sup>[24-26]</sup>。由图 11 可知, 两种分子的前线轨道密度分布中, 最高占据分子轨道分布在分子左侧部分, 它们是金属阳离子亲电攻击的活性位点, 具有给出电子的能力, 最低未占据分子轨道分布在分子右侧部分, 可以作为良好的电子受体。 $E_{HOMO}$  代表提供电子能力的参数, 通常,  $E_{HOMO}$  越高, 表明缓蚀剂分子越容易将电子贡献给金属的空轨道, 相反,  $E_{LOMO}$  越低, 意味着电子越容易从金属表面转移到缓蚀剂<sup>[27-29]</sup>。前沿轨道理论表明, 缓蚀剂在金属表面的吸附过程受  $E_{HOMO}$  和  $E_{LOMO}$  之间能量差的影响<sup>[30]</sup>, 能隙 ( $\Delta E$ ) 越小表示缓蚀剂分子提供和接受电子的可能性越大。DMA-I 和 DMA-II 的量子化学相关参数如表 5 所示。由表 5 可知, DMA-I 的  $\Delta E$  值比 DMA-II 略小。因此, 可以认为 DMA-I 提供和接

受电子的可能性更大, 即理论上 DMA-I 具有更好的缓蚀性能。

表 5 DMA-I 和 DMA-II 的前沿轨道能量值

Table 5 Energy values of frontier orbital of DMA-I and DMA-II

	$E_{HOMO}$ /eV	$E_{LOMO}$ /eV	$E_{LOMO^-}$ $E_{HOMOFe}/eV$	$E_{LUMOFe^-}$ $E_{HOMO}/eV$	$\Delta E/eV$
DMA-I	-8.892	-5.045	2.765	8.642	3.847
DMA-II	-8.841	-4.769	3.041	8.591	4.072
Fe	-7.810	-0.250	-	-	-

2.9 吸附机理

吸附等温线和吸附参数的计算结果揭示了制备的缓蚀剂对碳钢的缓蚀机理。DMA-I 和 DMA-II 在金属表面可能发生吸附的活性位点有含有孤对电子的杂原子和不饱和键。

图 12 为缓蚀剂分子在 Q235 钢表面的吸附机理示意图。钢表面在酸性溶液中带正电荷, 由于盐酸溶液中氯离子水化程度较低, 在静电相互作用下, 首先吸附在带正电荷的金属表面, 氯离子的吸附会在 Fe/HCl 界面产生大量负电荷, 这将有利于质子化的缓蚀剂分子在金属表面吸附<sup>[31]</sup>。含有  $\pi$  电子的双键通过向金属表面铁原子上的空  $d$  轨道提供电子形成牢固的配位键, 从而达到吸附的效果 (化学吸附), 而阳离子  $N^+$  的存在更增强了吸附的趋势 (物理吸附)。此外, 为了减轻 Q235 钢表面的额外负电荷, Fe 原子  $d$  轨道的电子可能会转移到质子化的 DMA-I 和 DMA-II 分子中的双键和杂原子上, 从而加强吸附作用 (反键吸附)。

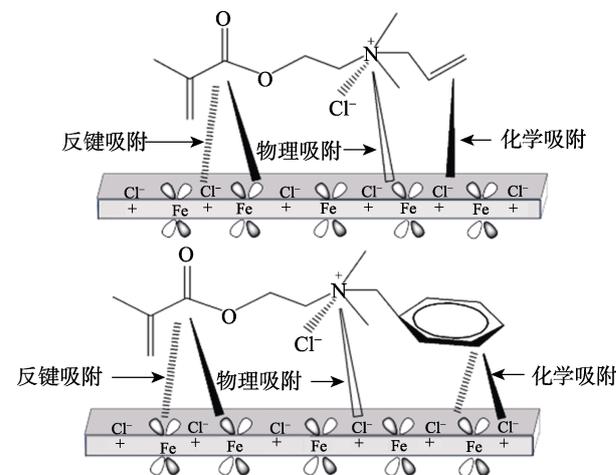


图 12 DMA-I 和 DMA-II 分子在 Q235 钢表面的吸附机理示意图

Fig. 12 Schematic diagram of adsorption mechanism of DMA-I and DMA-II molecules on Q235 steel surface

### 3 结论

成功合成了两种甲基丙烯酸二甲氨乙酯基季铵盐 DMA-I 和 DMA-II, 并对它们的缓蚀性能进行了测试。结果表明, DMA-I 较 DMA-II 的缓蚀率更高, 缓蚀性能更好。同一温度下, 两种缓蚀剂的缓蚀率均随质量浓度的增加而增大; 同一质量浓度下, 体系温度升高, 缓蚀效果降低并不显著, 仍能保持较高的缓蚀率, 质量浓度为 100 mg/L 时, 在 333 K 下两种缓蚀剂的缓蚀率仍可达 92.7% 以上。DMA-I 和 DMA-II 在 Q235 钢表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附。从表面吸附参数可知, DMA-I 和 DMA-II 均能在 Q235 钢表面牢固地吸附, 且在 Q235 钢表面的吸附为化学吸附, 吸附过程是放热、熵增的过程, 吸附过程混乱。电化学测试显示, DMA-I 和 DMA-II 均为抑制阳极型缓蚀剂。接触角测试表明, DMA-I 和 DMA-II 可在 Q235 钢表面形成一层疏水膜, 从而阻挡了腐蚀性液体的接触。量子化学计算结果表明, DMA-I 和 DMA-II 分子与 Fe 作用的得电子能力大于供电子能力。DMA-I 和 DMA-II 制备工艺简单, 绿色环保可降解, 吸附作用好, 缓蚀效果优良, 在油气工业、酸洗等领域具有良好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] FOUDA A S, ISMAIL M A, ABOUSALEM A S, *et al.* Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition of 4-amidinophenyl-2,2'-bifuran and its analogues in acidic media[J]. RSC Adv, 2017(7): 46414-46430.
- [2] MIGAHED M A, RAHEIM Abdul, ATTAA A, *et al.* Synthesis and evaluation of a new water soluble corrosion inhibitor from recycled poly(ethylene terephthalate)[J]. Materials Chemistry & Physics, 2010, 121(1/2): 208-214.
- [3] TAO Z, ZHANG S, LI W, *et al.* Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives[J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2588-2595.
- [4] ZHANG S, TAO Z, LI W, *et al.* The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 6757-6763.
- [5] H R OBAYES, G H ALWAN, A H ALOBAIDY, *et al.* Quantum chemical assessment of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors[J]. Chemistry Central Journal, 2014, 8(1): 1-8.
- [6] A KOSARI, M H MOAYED, A DAVOODI, *et al.* Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow[J]. Corrosion Science, 2014, 78: 138-150.
- [7] MENG Y, NING W, XU B, *et al.* Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: A comparative study of experimental and theoretical results[J]. RSC Adv, 2017, 7(68): 43014-43029.
- [8] WEI H O (韦海鹏), XIANG S G (项曙光), HAN F Y (韩方煜). Latest Advances on the Reserch of DMAM[J]. Shandong Chemical Industry (山东化工), 2007, (11): 6-9.
- [9] ZHANG G H (张光华), DONG Q C (董秋辰), ZHANG W B (张万斌), *et al.* Corrosion inhibition of Q235 steel by Octyl dimethyl benzyl quaternary ammonium salt ionic liquid[J]. Chem.J.Chinese Universities (高等学校化学学报), 2018, 40(1): 130-137.
- [10] DONG Q C (董秋辰), ZHANG G H (张光华), ZHANG W B (张万斌), *et al.* Synthesis and corrosion inhibition performance of a novel bipyridine gemini quaternary ammonium salt[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(5): 1005-1011.
- [11] TOUIR R, DKHIRECHE N, TOUHAMI M E, *et al.* Study of the mechanism action of sodium gluconate used for the protection of scale and corrosion in cooling water system[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2014, 18(6): 873-881.
- [12] TIAN N, ZHOU Z Y, SUN S G. Electrochemical preparation of Pd nanorods with high-index facets[J]. Chemical Communications, 2009, 12(12): 1502-1504.
- [13] REUILLARD B, GOFF A L, GNES C A, *et al.* High power enzymatic biofuel cell based on naphthoquinone-mediated oxidation of glucose by glucose oxidase in a carbon nanotube 3D matrix[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pcp, 2013, 15(14): 4892-4896.
- [14] HEGAZY M A, ABDALLAH M, AHMED H. Novel cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines[J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 2897-2904.
- [15] HOSSEINM I, SFL M, GHORBANI M, *et al.* Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media[J]. Materials Chemistry & Physics, 2003, 78(3): 800-808.
- [16] AMAR H, BENZAKOUR J, DERIA A, *et al.* Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(18): 6162-6172.
- [17] PANG X H (庞雪辉), ZHANG Y X (张玉璇), ZHANG J (张洁), *et al.* Corrosion inhibition and mechanisms study on pipemidic acid, levofloxacin and ciprofloxacin for mild steel in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2011, 69(4): 483-491.
- [18] AHAMAD I, PRASAD R, M QURAIISHI A. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media[J]. Corrosion Science, 2010, 52(4): 1472-1481.
- [19] ZHANG G C (张贵才), MA T (马涛), GE J J (葛际江), *et al.* Relationship between cyclization degree of imidazoline corrosion inhibitor and its corrosion inhibition performance[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (西安石油大学学报), 2005, 20(2): 55-57.
- [20] LIU Q C (刘启承), LV T M (吕堂满), FENG L J (冯利军). IAA as corrosion inhibitor for mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution[J]. Surface Technology (表面技术), 2015, 44(11): 97-103.
- [21] HU S Q, HU J C, FAN C C, *et al.* Corrosion inhibition of Q235 steel by a novel imidazoline compound under H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> coexistence[J]. ACTA PHYSICO-CHEMICA SINICA, 2010, 26(8): 2163-2170.
- [22] WU Z S (武占省), WANG Y Y (王雅言), SUN X F (孙喜房), *et al.* Study on adsorption thermodynamics and kinetics of  $\beta$ -carotenein in oil solution on acid-activated bentoniteion[J]. Exchange & Adsorption (离子交换与吸附), 2009, (6): 488-495.
- [23] GUO R (郭睿), CHENG M (程敏), YANG J Y (杨江月), *et al.* Adsorption behavior of lauryl imidazoline sulfuric ester inhibitor on the surface of A3 steel[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2017, 36(1): 336-342.
- [24] ÖZCAN M, SOLMAZ R, KARDAS G, *et al.* Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2008, 325(1): 57-63.
- [25] TAI C K, CHUANG W H, WANG B C. Substituted group and side chain effects for the porphyrin and zinc(II)-porphyrin derivatives: A DFT and TD-DFT study[J]. Journal of Luminescence, 2013, 142: 8-16.
- [26] GAO K, LI L, LAI T, *et al.* Deep absorbing porphyrin small molecule for high-performance organic solar cells with very low energy losses[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(23): 7282-7285.
- [27] AMIN M A, KHALED K F, MOHSEN Q, *et al.* A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1684-1695.
- [28] GECE G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies[J]. Corrosion Science, 2008, 50(11): 2981-2992.
- [29] OBOTI B, OBIEGBEDIVN O, ESEOLA A O. Anticorrosion potential of 2-nesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on mild steel in sulfuric acid solution: Experimental and theoretical study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 50(4): 2098-2110.
- [30] ZHANG J, LIU J, YU W, *et al.* Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline[J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 2059-2065.
- [31] ANSARI K R, QURAIISHI M A. Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 2819-2829.