

文章编号:1674-2869(2015)03-0035-07

# 苯胺双子衍生物在盐酸中对 Q235 碳钢的缓蚀性能

刘治田,张林骅,张 旗,郑乐驰,于雪晨,王 成  
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:** 对苯胺及其双子衍生物 1,3-二苯胺基异丙醇在 1 mol/L 盐酸中对碳钢的缓蚀性能进行了对比研究,探讨了通过双子衍生化提高有机分子缓蚀性能的有效性. 静态失重法测得 20 ℃ 下苯胺缓蚀率为 85.15%~91.62%,而苯胺始终为 82%左右. 腐蚀动力学分析显示苯胺及其双子衍生物加入均能明显提高腐蚀反应势垒,阻碍腐蚀反应的发生,且双子衍生物阻碍效果更佳,表观活化能提高到 48.94~59.59 kJ/mol,高于苯胺的 44.61~49.59 kJ/mol. 相同条件下双子衍生物缓蚀效果明显高于苯胺,原因是双子衍生化通过共价键连接拉近了两个 N 原子的距离,使分子中极性部位电荷密度增大,吸附能力增强,同时也使与 N 相连的疏水苯环距离更近,当形成吸附层时,其疏水层中苯环的密度也相应增大,阻隔效果更好. 极化曲线测试结果表明,苯胺双子衍生物作为缓蚀剂可同时抑制阴阳极反应,属于混合型缓蚀剂.

**关键词:** 苯胺双子衍生物;酸腐蚀;缓蚀剂;失重法;极化曲线;腐蚀反应动力学

**中图分类号:** O647

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 03. 008

## 0 引 言

缓蚀剂是指用在金属表面起防护作用的物质,加入微量或少量这类物质就可使金属材料在介质中的腐蚀速度明显降低直至为零,同时还能保持金属材料原来的物理、力学性质不变. 缓蚀剂按化学成分可分为无机缓蚀剂、有机缓蚀剂和聚合物类缓蚀剂,其中有机缓蚀剂在环境友好性以及缓蚀效率方面具有明显优势,因此备受人们关注. 有机缓蚀剂多为含有 N、O、S、P 等原子的吸附膜型缓蚀剂<sup>[1]</sup>,其缓蚀效率与其在金属表面的吸附和覆盖效率有直接关系<sup>[2]</sup>. 大量的研究已经表明有机缓蚀剂的吸附性能由其分子结构、金属表面电荷以及腐蚀介质类型所决定<sup>[3-5]</sup>. 有机缓蚀剂分子一般具有极性基团,可被金属的表面电荷吸附,在整个阳极和阴极区形成吸附分子膜,从而阻止或减缓相应的电化学反应. 如某些含氮、硫或含羟基的、具有表面活性的有机化合物,其分子中含有两种极性相反的基团——亲水基和亲油基. 具有明显两亲性的表面活性剂分子已作为典型的金属缓蚀剂而被广泛研究<sup>[6-11]</sup>. 不仅仅是传统的表面活性剂,新型的双子表面活性剂的缓蚀性能也相继有人报道<sup>[12-15]</sup>. 研究显示,双子表面活性剂在相同的条件下比传统单链表面活性剂表现出更优异的缓蚀性能,是一类

高效的有机缓蚀剂. 究其原因,主要是因为其分子结构的特殊性,即是由两个传统表面活性剂分子在亲水头基处通过化学键进行连接,强行拉近了两个具有静电排斥力的亲水头基的距离,进而提高单个分子中极性头基部分的电荷密度,增大了与带电金属表面的作用力,同时其疏水尾链的距离也拉近,吸附后易于形成致密的疏水隔离层<sup>[15]</sup>.

传统表面活性剂的双子衍生化可以大大提高缓蚀效率,那么对于一些具有潜在两亲性的有机小分子,通过化学键将其挛连,进行双子衍生化,是否也会像表面活性剂那样明显提高其缓蚀效率呢? 基于此问题,本文以苯胺这种有机小分子为对象,通过一步反应使其双子衍生化,并将苯胺及其双子衍生物在盐酸中对碳钢的缓蚀性能进行对比研究,以揭示它们分子结构与缓蚀性能之间的关系,为开发高效的有机缓蚀剂提供一种思路.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

VersaSTAT 3 电化学工作站(美国阿美特克有限公司),采用三电极体系,Q235 碳钢片(10 mm×10 mm×1 mm)为工作电极,Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)电极为参比电极,铂片电极为对电极. 电位均相对于参比电极. 失重实验用 Q235 碳钢腐蚀试片

收稿日期:2015-01-23

基金项目:国家自然科学基金(51003080);湖北省青年科技晨光计划(2014.5);武汉市应用基础研究(2015010101010018);武汉市软科学研究计划(2015040606010250)

作者简介:刘治田(1981-),男,湖北黄冈人,教授,博士生导师. 研究方向:功能高分子材料.

[上海金山石化涿崧机电设备有限公司, 国家标准腐蚀试片, Q235 I 型钢, 规格 50 mm×25 mm×2 mm, 检测依据(产品标准)HG5-1256-83, 元素质量分数(%): C 0.19, Si 0.28, Mn 0.52, P 0.03, S 0.03, Cr 0.025, Ni 0.30, Cu 0.25]、苯胺购自天津市天利化学有限公司, 使用前经过蒸馏纯化. 环氧氯丙烷、乙醇均购自天津市富宇精细化工有限公司, 直接使用.

## 1.2 苯胺双子衍生物(1,3-二苯胺基异丙醇)的合成

将苯胺(28 g, 0.3 mol)和环氧氯丙烷(4.65 g, 0.05 mol)置于 100 mL 圆底烧瓶, 加 25 mL 乙醇作溶剂, 90 °C 回流 24 h. 反应结束后用减压蒸馏除去过量苯胺和乙醇得到粗产品, 粗产品用 60 mL NaOH 溶液(1 mol/L)进行中和, 混合溶液用二氯甲烷萃取 3 次(每次 40 mL), 合并有机相, 有机相用蒸馏水(40 mL)、饱和食盐水(40 mL)各洗涤一次, 无水硫酸镁干燥过夜. 旋干溶剂得到最终产物, 为浅褐色粘稠状液体. 合成路线如图 1 所示.

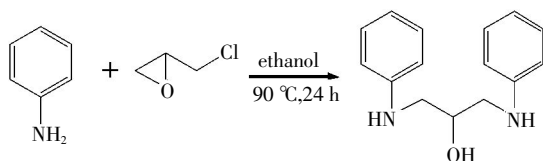


图 1 1,3-二苯胺基异丙醇的合成

Fig.1 The synthesis of 1,3-bisphenylamino-isopropanol

1,3-二苯胺基异丙醇的分子结构及  $^1\text{H}$  核磁共振谱如图 2 所示,  $^1\text{H}$  核磁数据为( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ , J: 7.15, 7.06 Hz (t, 4H, Ar-H), 6.72, 7.28 Hz (t, 2H, Ar-H), 6.58, 7.61 Hz (d, 4H, Ar-H), 3.93 (m, 1H, CH), 3.65, 7.23 Hz (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.16, 8.38 Hz (t, 2H, NH), 3.03, 12.95 Hz (d, 1H, OH)

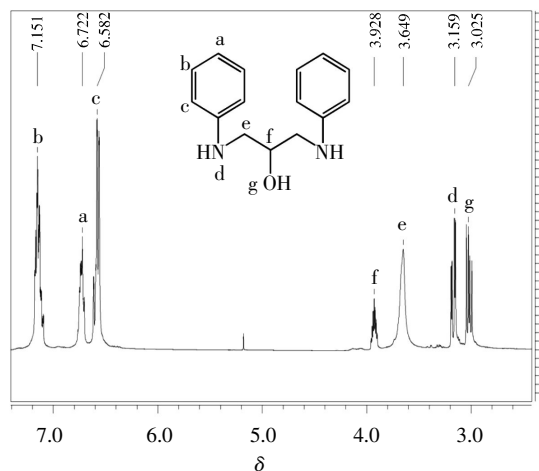


图 2 1,3-二苯胺基异丙醇的分子结构及  $^1\text{H}$  核磁共振图谱

Fig.2 The chemical structure and  $^1\text{H}$  NMR spectra of

1,3-bisphenylamino-isopropanol

## 1.3 失重法测试缓蚀效率

分别称取一定质量 1,3-二苯胺基异丙醇的加入到浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液, 充分溶解配成不同抑制剂浓度的腐蚀试液. 分别用 14~20  $\mu\text{m}$  (500 目)、7~10  $\mu\text{m}$  (800 目) 和 5~7  $\mu\text{m}$  (1 000 目) 砂纸逐级打磨 Q235 碳钢腐蚀试片, 打磨完毕依次用蒸馏水、丙酮、乙醇洗涤, 清洗完毕用脱脂棉擦去试片表面的乙醇放入干燥器中干燥, 5 min 后在电子天平上称重. 计重钢片在设定的温度下浸泡在腐蚀试液中一个小时. 取出后先将试片表面用清水冲洗干净, 再用蒸馏水、丙酮、乙醇依次洗涤, 最后用冷风吹干后放在电子天平上称重, 记录相关数据. 试验前后两次称重的数据之差便为腐蚀导致的失重, 为确保实验数据的准确性, 每个失重数据的获得均通过三次平行实验, 取平均值. 用相同方法以苯胺为缓蚀剂进行对比实验.

## 1.4 极化曲线测试

电化学测试在 VersaSTAT 3 电化学工作站上进行. 选择三电极体系进行测试. 工作电极为 Q235 碳钢电极, 工作面积为 1  $\text{cm}^2$ , 上表面焊接铜丝作为导线, 除下表面外其余各面用环氧树脂封装, 只露出下表面作为工作面. 辅助电极为铂片电极, 工作面积为 1  $\text{cm}^2$ . 实验前工作电极先后用粒度尺寸为 14~20  $\mu\text{m}$  (500 目)、7~10 (800 目)、5~7  $\mu\text{m}$  (1 000 目) 砂纸逐级打磨, 然后用 500 nm 氧化铝粉末在麂皮上抛光至镜面. 在恒定的温度下待开路电位( $E_{\text{ocp}}$ )腐蚀电位稳定后进行电化学极化曲线的测量. 极化曲线扫描速率为 0.5 mV/s, 扫描区间为相对于  $E_{\text{ocp}}$  的 -200 mV~200 mV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 失重测试

有机缓蚀剂对金属腐蚀的保护作用一般是基于其在金属表面的吸附所形成的吸附保护膜, 该吸附层可以有效地隔离腐蚀介质的与金属表面的接触, 进而阻碍电化学反应的进行. 在含有缓蚀剂的腐蚀介质中, 金属表面的腐蚀速率大小可以由未被缓蚀剂分子覆盖的自由腐蚀位点数目来表示<sup>[16]</sup>. 基于该假设, 金属的腐蚀只会发生在自由腐蚀位点, 在这种情况下, 由失重法测得的金属腐蚀速率( $C_R$ )、缓蚀剂的缓蚀效率( $IE$ )和表面覆盖率( $\theta$ )可以通过式(1)~(3)<sup>[1]</sup>进行计算:

$$C_R = \frac{W_1 - W_2}{S \times t} \quad (1)$$

式(1)中  $W_1$ 、 $W_2$  是碳钢试片试验前后的质量,

$S$  是试片的总表面积,  $t$  是浸泡时间.

$$IE\% = \frac{C_{R0} - C_R}{C_{R0}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\theta = \frac{C_{R0} - C_R}{C_{R0}} \quad (3)$$

式(2)中  $C_{R0}$  和  $C_R$  分别为未加缓蚀剂和加入缓蚀剂时的腐蚀速率.

在盐酸浓度为 1 mol/L, 温度为 20 ℃、30 ℃ 和 40 ℃ 的条件下, 考察 1,3-二苯胺基异丙醇和苯胺浓度对缓蚀性能的影响, 结果如图 3 和表 1 所示. 实验数据显示, 不论是苯胺还是其双子衍生物 1,3-二苯胺基异丙醇, 在 20 ℃、30 ℃ 和 40 ℃ 下, 均对 Q235 碳钢片在 1 mol/L 盐酸中的腐蚀起到明显的缓蚀作用, 而且在条件相同的情况下, 双子化衍生物的缓蚀效率明显高于苯胺. 可以看到以苯胺双子衍生物为缓蚀剂时 Q235 碳钢的腐蚀速率随缓蚀剂浓度的增加而逐渐降低, 缓蚀剂的覆盖率和缓蚀效率则呈现出相反的变化趋势, 说明随着盐酸中缓蚀剂浓度的增加, 苯胺双子衍生物在钢片表面的吸附量也相应增加. 而以苯胺作为缓蚀剂时, 其浓度上升, 钢片腐蚀速率、苯胺缓蚀率和表面覆盖率却没有明显变化, 表明随着溶液中苯胺浓度的加大, 其在钢片表面的吸附量并未发生明显改变. 产生这种现象的原因可能是当苯胺在溶液中浓度达到 100 mg/L 时, 其在钢片表面的吸附已达到饱和, 继续增加盐酸溶液中苯胺浓度, 其在钢片表面的覆盖率不会增加. 因此, 钢片腐蚀速率以及缓蚀率变化很小. 而对于苯胺双子衍生物由于其分子结构中含有两个 N 原子, 且距离因为共价键连接而拉得很近, 在与酸性介质中的氢离子结合成亲水的鎓离子后, 单个分子中极性部位的电荷密度大于只含一个

N 原子的苯胺的, 进而导致 1,3-二苯胺基异丙醇在带负电荷的钢片表面的吸附能力强于苯胺, 所以在 100 mg/L 时, 苯胺双子衍生物的吸附量并未达到饱和, 继续增加介质中苯胺衍生物浓度, 其在钢片表面的吸附量和覆盖率还会增加, 缓蚀率也相应提高.

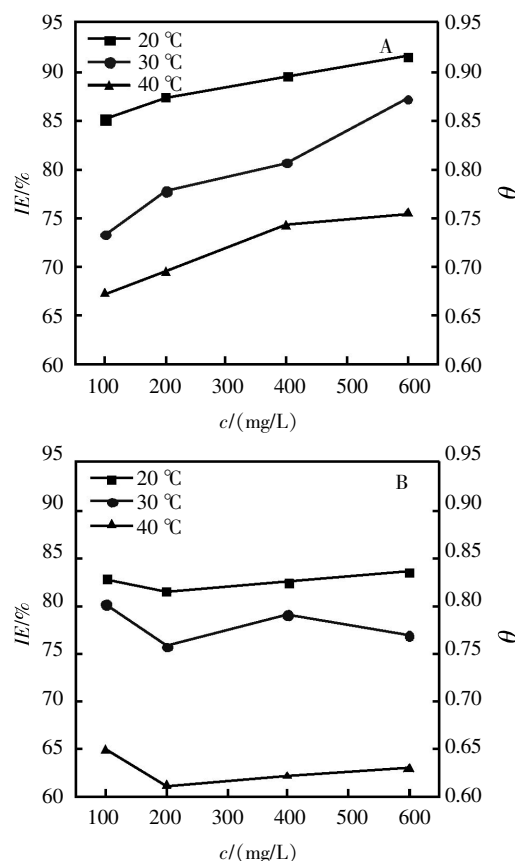


图 3 不同温度下(A)1,3-二苯胺基异丙醇及(B)苯胺的缓蚀率( $IE$ )和覆盖率( $\theta$ )随浓度变化的关系

Fig.3 The relationship between the concentration and the corrosion inhibition efficiency and coverage rate of (A) 1,3-bisphenylamino-isopropanol or (B) aniline at different temperatures

表 1 不同温度下苯胺和 1,3-二苯胺基异丙醇作为缓蚀剂时 Q235 碳钢在 1 mol/L 盐酸中的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters of Q235 mild steel immersed in 1 mol/L HCl using aniline and 1,3-bisphenylamino-isopropanol as inhibitors at different temperatures

inhibitors	$c/$ (mg/L)	20 °C			30 °C			40 °C		
		$C_R/$ ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$IE/$ %	$\theta$	$C_R/$ ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$IE/$ %	$\theta$	$C_R/$ ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$IE/$ %	$\theta$
--	Blank	0.038 4	--		0.042 8	--		0.062 9	--	
1,3-bisphenylamino-isopropanol	100	0.005 7	85.14	0.851 4	0.011 4	73.38	0.733 8	0.020 5	67.33	0.673 3
	200	0.004 8	87.43	0.874 3	0.009 5	77.82	0.778 2	0.019 2	69.53	0.695 3
	400	0.004 0	89.52	0.895 2	0.008 3	80.72	0.807 2	0.016 2	74.30	0.743 0
	600	0.003 2	91.62	0.916 2	0.005 5	87.20	0.870 2	0.015 4	75.47	0.754 7
aniline	100	0.006 6	82.86	0.828 6	0.009 9	76.96	0.769 6	0.022 0	65.00	0.650 0
	200	0.007 1	81.52	0.815 2	0.008 9	79.18	0.791 8	0.024 3	61.28	0.612 8
	400	0.006 7	82.48	0.824 8	0.010 4	75.77	0.757 7	0.023 8	62.21	0.621 1
	600	0.006 3	83.62	0.836 2	0.008 5	80.20	0.802 0	0.023 2	63.02	0.630 2

图 3 数据还表明在相同浓度和温度下,除了在 30 ℃下质量浓度 100 和 200 mg/L 时,苯胺的缓蚀效率均低于其双子衍生物,原因同样可以归结于它们分子结构差异而导致的吸附能力不同,苯胺双子衍生物因形成鎗盐后极性部位电荷密度要大于苯胺,所以其吸附能力要强于苯胺,相同条件下吸附量更多、覆盖率更高. 另外,由于双子化衍生不光通过共价键拉近了两个 N 原子的距离,同时也使与 N 相连的疏水苯环距离更近,当形成吸附层时,其疏水层中苯环的密度也相应增大,吸附层更加致密,阻隔效果更好.

不论是苯胺还是其双子衍生物,当温度增加时,钢片腐蚀速度均加快,缓蚀效率和覆盖率不同程度降低(图 3). 说明温度增加有助于电化学腐蚀反应的进行,同时对缓蚀剂的吸附产生不利影响. 其中的原因将在下面的腐蚀动力学部分做具体讨论.

2.2 极化曲线

添加不同浓度的 1,3-二苯胺基异丙醇作为缓蚀剂,30 ℃下 Q235 碳钢电极在 1 mol/L 盐酸溶液中的极化曲线如图 4 所示,电化学腐蚀参数,如腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  (mV/SCE), 阳极和阴极 Tafel 斜率  $b_a$  和  $-b_c$  (单位为 mV/dec, dec 表示十进位)和腐蚀电

流密度等  $i_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 列于表 2 中. 缓蚀率可以通过式(4)<sup>[17]</sup>计算:

$$IE=\left[\frac{i_{\text{corr}}^0-i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0}\right]\times 100\% \tag{4}$$

其中  $i_{\text{corr}}^0$  为不添加缓蚀剂时的腐蚀电流密度,  $i_{\text{corr}}$  为添加缓蚀剂时的腐蚀电流密度. 如图 4 所示,添加缓蚀剂并逐渐增大缓蚀剂浓度,腐蚀电流明显降低,缓蚀率在 80%以上. 若 Tafel 斜率变化不大,说明反应机理没有明显改变. 阳极斜率  $b_a$  逐渐增大,而阴极斜率  $-b_c$  逐渐减小,说明腐蚀介质中有 1,3-二苯胺基异丙醇存在时,碳钢表面阳极金属溶解和阴极析氢的反应均受到缓蚀剂的抑制<sup>[18]</sup>. 因此,可以认为 1,3-二苯胺基异丙醇是一种混合型缓蚀剂,而加入不同浓度缓蚀剂的腐蚀介质中的碳钢相对于空白样的自腐蚀电位向正电位方向移动,表明 1,3-二苯胺基异丙醇在钢片表面形成的吸附层对阳极的金属溶解抑制作用更大<sup>[19]</sup>.

不论是苯胺还是其双子衍生物,当温度增加时,钢片腐蚀速度均加快,缓蚀效率和覆盖率不同程度降低(图 3). 说明温度增加有助于电化学腐蚀反应的进行,同时对缓蚀剂的吸附产生不利影响.

表 2 30 ℃下 Q235 碳钢电极在含不同浓度 1,3-二苯胺基异丙醇的 1 mol/L 盐酸中的极化曲线参数

Table 2 Polarization parameters for Q235 carbon steel in 1 mol/L HCl solutions containing 1,3-bisphenylamino-isopropanol with different concentrations at 30 ℃

$c/(\text{mg/L})$	$-E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$b_a/(\text{mV/dec})$	$-b_c/(\text{mV/dec})$	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$IE/\%$
blank	428.3	78.4	90.4	202.0	—
50	418.6	101.2	74.8	42.2	79.11
400	408.2	116.2	68.2	27.8	86.24
600	401.9	139.3	61.6	18.2	90.99

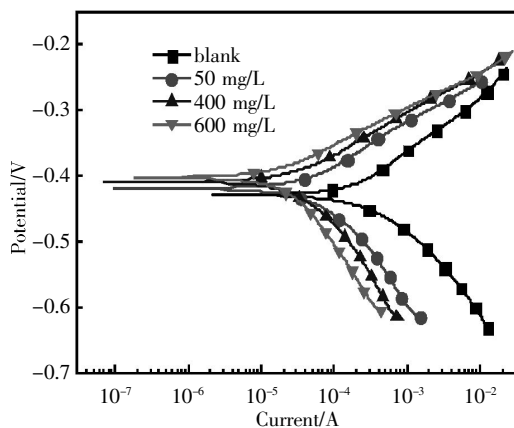


图 4 1,3-二苯胺基异丙醇作为缓蚀剂时的极化曲线  
Fig.4 The electrochemical polarization curves using 1,3-bisphenylamino-isopropanol as inhibitors

2.3 腐蚀反应动力学分析

金属腐蚀反应的难易程度可以通过其活化能大小反映出来,腐蚀反应的表现活化能可用阿伦尼乌斯公式及其等价变换式<sup>[20]</sup>计算得到:

$$C_R=A \exp \left( \frac{E_a}{RT} \right) \tag{4}$$

$$C_R=\frac{RT}{Nh} \exp \left( \frac{\Delta S_a}{R} \right) \exp \left( \frac{\Delta H_a}{RT} \right) \tag{5}$$

$$\ln \frac{C_R}{T}=\frac{\Delta H_a}{RT}+\left( \frac{\Delta S_a}{R}+\ln \frac{R}{Nh} \right) \tag{6}$$

其中,  $E_a$  为表观活化能,  $A$  为指数前因子,  $C_R$  为腐蚀速率.  $\Delta H_a$  为表观活化焓,  $\Delta S_a$  为表观活化熵,  $h$  为普朗克常数,  $N$  为阿伏伽德罗常数. 由  $\ln C_R$  对  $1\,000/T$  线性拟合,如图 5 所示,可根据斜率求

出  $E_a$ . 由  $\ln(CR/T)$  对  $1\,000/T$  线性拟合,如图6所示,得到的斜率为  $(-\Delta H_a/1\,000R)$ ,截距为  $[\ln(R/Nh)+(\Delta S_a/R)]$ ,以此可以求出腐蚀反应的  $\Delta H_a$  和  $\Delta S_a$  的值(结果列于表3中).

在腐蚀介质中加入苯胺及其双子衍生物 1,3-二苯胺基异丙醇,其对应的  $E_a$  值相对于空白样均明显增大(表3),说明缓蚀剂加入后,碳钢的腐蚀反应活化能明显提高,这是由于缓蚀剂分子在金属表面的吸附,阻碍了腐蚀过程中的电荷传递,使得腐蚀反应势垒增加,腐蚀变得困难. 而对比苯

胺及 1,3-二苯胺基异丙醇对碳钢在 1mol/L HCl 中腐蚀的  $E_a$  的影响,可以发现在相同浓度下,1,3-二苯胺基异丙醇对应的  $E_a$  值明显高于苯胺,说明苯胺双子衍生物使腐蚀反应势垒提高得更多,腐蚀更难进行. 另外,表3中所示的腐蚀反应  $\Delta H_a$  均大于零,说明碳钢腐蚀反应活化需要吸收热量<sup>[21]</sup>.  $\Delta S_a$  为负,且绝对值很大,说明腐蚀反应速率控制步骤为缔合(形成活化络合物)而非离解过程<sup>[20]</sup>,从反应物转化为活化络合物过程界面变得较为有序. 铁在盐酸中腐蚀时起到活化作用的为氯离子,

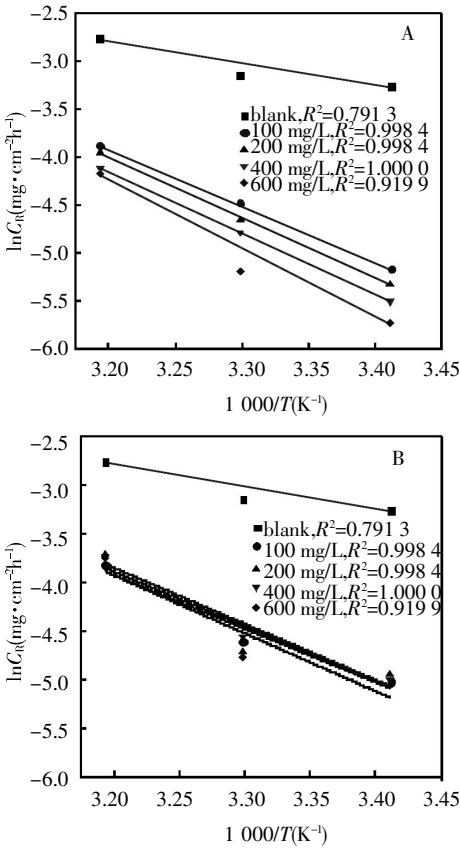


图 5 以(A)1,3-二苯胺基异丙醇或(B)苯胺作为缓蚀剂时 Q235 碳钢在 1 mol/L 盐酸中的阿伦尼乌斯曲线图  
Fig.5 The Arrhenius curves of Q235 mild steel immersed in 1 mol/L HCl using (A) 1,3-bisphenylamino-isopropanol or (B) aniline as corrosion inhibitor

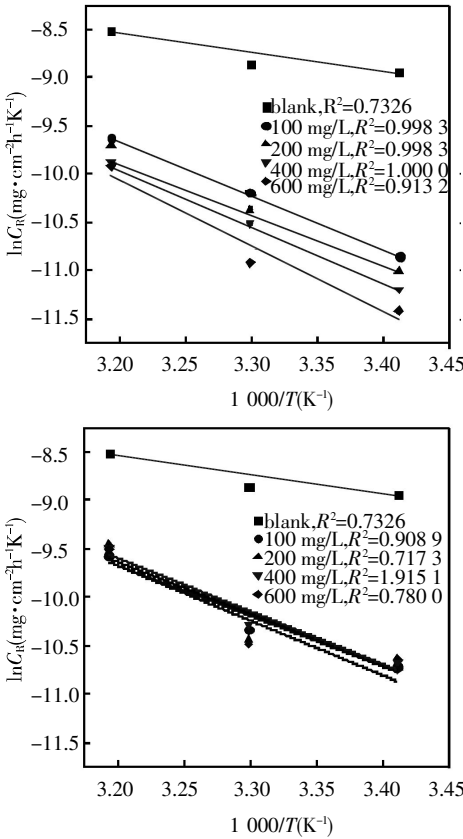
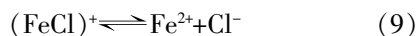
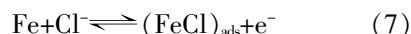


图 6 以(A)1,3-二苯胺基异丙醇或(B)苯胺作为缓蚀剂时 Q235 碳钢在 1 mol/L 盐酸中  $\ln(CR/T)$  与  $1/T$  的关系图  
Fig.6 The relation between  $\ln(CR/T)$  and  $1/T$  of Q235 mild steel immersed in 1 mol/L HCl solution using(A) 1,3-bisphenylamino-isopropanol or(B) aniline as corrosion inhibitor

表 3 1,3-二苯胺基异丙醇和苯胺作为缓蚀剂时 Q235 碳钢在 1 mol/L 盐酸中的腐蚀动力学参数  
Table 3 The corrosion kinetic parameters of Q235 mild steel immersed in 1 mol/L HCl using 1,3-bisphenylamino-isopropanol or aniline as corrosion inhibitor

$c/(mg/L)$	1,2-bisphenylamino-isopropanol			aniline		
	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S_a/(J \cdot mol^{-1} \cdot K)$	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S_a/(J \cdot mol^{-1} \cdot K)$
blank	18.71	16.19	-217.02	18.71	16.19	-217.02
100	48.94	46.42	-129.30	44.61	42.19	-143.47
200	52.58	50.07	-118.42	46.73	44.21	-136.20
400	53.08	50.56	-118.16	47.98	45.46	-131.86
600	59.59	57.07	-96.54	49.59	47.07	-27.27

其活化效应如式(7)~(9)<sup>[22]</sup>所示:



式中电子转移到钢铁表面阴极区,并主要由 $\text{H}^+$ 得到电子,构成完整的氧化还原反应.其中 $(\text{FeCl})_{\text{ads}}$ 、 $(\text{FeCl})^+$ 均为可能的活化络合物,随着缓蚀剂浓度的增加 $\Delta S_a$ 逐渐减小,说明随缓蚀剂浓度增加从反应物转化为活化络合物过程界面有序程度降低.而根据文献,中性和质子化的缓蚀剂分子均能形成络合物( $[\text{Fe}(0)\text{Inh}]$ 或 $[\text{FeCl}\cdot\text{InhH}^+]$ )保护层,阻止腐蚀性离子的破坏<sup>[22]</sup>.

### 3 结 语

**a.**在 1 mol/L 的 HCl 腐蚀介质中,1,3-二苯胺基异丙醇对 Q235 碳钢的缓蚀效果明显优于苯胺.说明对具有一定缓蚀效果的有机分子进行适当的双子化衍生以提高分子结构中极性部位的电荷密度,是一种获得更高效缓蚀剂的有效途径.

**b.**极化曲线的测试结果表明苯胺双子衍生物 1,3-二苯胺基异丙醇同时抑制了碳钢表面阳极腐蚀和阴极析氢反应,是一种混合型缓蚀剂,且对阳极的金属溶解抑制作用更大.

**c.**在腐蚀介质中加入苯胺及其双子衍生物,腐蚀反应的 $E_a$ 值明显增大,说明缓蚀剂分子在金属表面的吸附,阻碍了腐蚀过程中的电荷传递,使得腐蚀反应势垒增加,腐蚀变得困难,且苯胺双子衍生物的阻碍效果更佳.

### 致 谢

感谢国家自然科学基金、湖北省青年科技晨光计划、湖北省教育厅重点研究项目、武汉市软科学研究项目资助.

### 参考文献:

- [1] 杨光宏,刘东,丁一刚,等.新型含硫缓蚀剂的制备及其缓蚀吸附行为[J].武汉工程大学学报,2012,34(6):18-21.  
YANG Guang-hong, LIU Dong, DING Yi-gang, et al. Preparation and inhibition adsorption behavior of new corrosion inhibitor containing sulfur [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34(6): 18-21. (in Chinese)
- [2] YILDIRIM A, CETIN M. Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion[J]. Corros Sci, 2008, 50(1): 155-165.
- [3] MORRETI G, GUIDI F, FABRIS F. Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole[J]. Corros Sci, 2013, 76: 206-218.
- [4] SOLTANI N, BEHPOUR M, GHOREISHI S M, et al. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases[J]. Corros Sci, 2010, 52(4): 1351-1361.
- [5] OBOT I B, OBI-EGBEDI N O, UMOREN S A. The synergistic inhibitive effect and some quantum chemical parameters of 2,3-diaminonaphthalene and iodide ions on the hydrochloric acid corrosion of aluminium [J]. Corros Sci, 2009, 51(2): 276-282.
- [6] DEYAB M A, ABD EL-REHIM S S, KEERA S T. Study of the effect of association between anionic surfactant and neutral copolymer on the corrosion behavior of carbon steel in cyclohexane propionic acid[J]. Colloids Surf A, 2009, 348 (1-3): 170-176.
- [7] OSTAPENKO G I, GLOUKHOV P A, BUNEV A S. Investigation of 2-cyclohexenylcyclohexanone as steel corrosion inhibitor and surfactant in hydrochloric acid [J]. Corros Sci, 2014, 82: 265-270.
- [8] FUCHS-GODEC R, PAVLOVI M G. Synergistic effect between non-ionic surfactant and halide ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid[J]. Corros Sci, 2012, 58: 192-201.
- [9] BADR E A. Inhibition effect of synthesized cationic surfactant on the corrosion of carbon steel in 1 M HCl [J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20 (5): 3361-3366.
- [10] SOLIMAN S A, METWALLY M S, SELIM S R, et al. Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20 (6): 4311-4320.
- [11] MOTAMEDI M, TEHRANI-BAGHA A R, MAHDAVIAN M. Effect of aging time on corrosion inhibition of cationic surfactant on mild steel in sulfamic acid cleaning solution[J]. Corros Sci, 2013, 70: 46-54.
- [12] ZHAO J, DUAN H, JIANG R. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  saturated brine solution[J]. Corros Sci, 2015, 91: 108-119.
- [13] ASEFI D, MAHMOODI N M, ARAMI M. Effect of nonionic co-surfactants on corrosion inhibition effect of cationic gemini surfactant[J]. Colloids Surf A, 2010, 335 (1-3): 183-186.
- [14] HUANG W, ZHAO J X. Adsorption of quaternary

- ammonium gemini surfactants on zinc and the inhibitive effect on zinc corrosion in vitriolic solution [J]. *Colloids Surf A*, 2006, 278(1-3): 246-251.
- [15] ZHANG Q, GAO Z N, XU F, et al. Adsorption and corrosion inhibitive properties of gemini surfactants in the series of hexanediyl-1,6-bis-(diethyl alkyl ammonium bromide) on aluminium in hydrochloric acid solution [J]. *Colloids Surf A*, 2011, 380(1-3): 191-200.
- [16] OGUZIE E E. Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by sansevieria trifasciata extract [J]. *Corros Sci*, 2007, 49(3): 1527-1539.
- [17] LOTO R T, LOTO C A, FEDOTOVA T. Electrochemical studies of mild steel corrosion inhibition in sulfuric acid chloride by aniline [J]. *Res Chem Intermed*, 2014, 40(4), 1501-1516.
- [18] MISTRY B M, JAUHARI S. Studies on the inhibitive effect of (Z)-4-chloro-N-((2-chloroquinolin-3-yl)methylene)aniline schiff base on the corrosion of mild steel in 1 N HCl solution [J]. *Res Chem Intermed*, 2014(40): 1-19.
- [19] ELMSELLEM H, NACER H, HALAIMIA F, et al. Anti-corrosive properties and quantum chemical study of (methoxybenzylidene)aniline and (4-methoxybenzylidene)-4-nitroaniline coating on mild steel in molar hydrochloric [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2014, 9: 5328-5351.
- [20] OBOT I B, OBI-EGBEDI N O. Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations [J]. *Curr Appl Phys*, 2011, 11(3): 382-392.
- [21] TANG Y, ZHANG F, HU S, et al. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies [J]. *Corros Sci*, 2013, 74: 271-282.
- [22] GUO L, ZHU S, ZHANG S. Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium [J]. *Corros Sci*, 2014, 87: 366-375.

## Corrosion inhibiting performances of aniline gemini derivative for Q235 carbon steel in hydrochloric acid

LIU Zhi-tian<sup>1</sup>, ZHANG Lin-hua<sup>1</sup>, ZHANG Qi<sup>1</sup>, ZHENG Le-chi<sup>1</sup>, YU Xue-cheng<sup>1</sup>, WANG Cheng<sup>1</sup>

School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To investigate the effect of gemini derivation on the corrosion inhibiting performances, the study of comparison between aniline and 1,3-bisphenylamino-isopropanol was conducted. At the temperature of 20 °C, the gemini derivative shows higher efficiency of 85.14%-91.62%, increasing with the concentration. While the aniline shows efficiency of around 82% regardless of the concentration. The energy barrier of corrosion reaction is enhanced both by aniline and the gemini derivative with the apparent activation energies of 48.94-59.59 kJ/mol for the gemini derivative, also higher than that of 44.61-49.59 kJ/mol for aniline. The results show that the corrosion inhibiting performance of gemini derivative is obviously improved compared with that of aniline. It can be attributed to the closer distances between N atoms which were connected by covalent bonds. So the charge densities of the polar groups are elevated, and thus the adsorption ability is enhanced. With closer distances, the density of hydrophobic benzene rings is also increased, resulting in better blocking ability when forming the adsorption layer. The polarization curves show that the gemini derivative can be defined as a mixed type inhibitor that inhibits the anodic and cathodic reaction spontaneously.

**Keywords:** gemini derivative of aniline; acid corrosion; inhibitor; gravimetric measurement; electrochemical polarization; corrosion reaction dynamics

本文编辑: 龚晓宁