

双曼尼希碱酸化缓蚀剂的制备与缓蚀性能研究

郭恒瑞,董笑程,杨敬一*,徐心茹
(华东理工大学化工学院,上海200237)

摘要:以正辛胺、苯乙酮、甲醛为主要原料,通过两步 Mannich 反应得到双曼尼希碱 DMN,并对反应条件进行了优化。采用静态失重、极化曲线、吸附行为计算、扫描电镜(SEM)和电子能谱(EDS)等方法研究了 DMN 的缓蚀性能以及缓蚀机理。结果表明,在 20% 盐酸溶液中加入质量分数为 0.25% 的 DMN,在温度为 90℃ 及时间为 4 h 时,对 N80 试片的缓蚀率达到 99.70%,与单曼尼希碱 MN 相比具有更好的缓蚀效果;DMN 是同时抑制阳极和阴极反应的混合型和吸附成膜型缓蚀剂;DMN 的吸附行为服从 Langmuir 吸附等温式,吸附过程主要是化学吸附,KI 与 DMN 复配进一步增强了缓蚀剂的效果。

关键词:双曼尼希碱;缓蚀性能;酸化;吸附;电化学

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0180-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.037

Synthesis and performance evaluation of double Mannich base acidizing corrosion inhibitor

GUO Heng-ru, DONG Xiao-cheng, YANG Jing-yi*, XU Xin-ru

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: DMN, a double Mannich base, is synthesized with *N*-octylamine, acetophenone and formaldehyde as main raw materials, and the reaction conditions are optimized. The corrosion inhibition performance and mechanism of DMN are examined by static weight loss, polarization curve, adsorption behavior, SEM and EDS measurements. The results show that the corrosion inhibition rate of DMN for N80 steel piece can reach 99.70% under the following conditions: 0.25% of DMN, corrosion temperature at 90°C and 4 hours of corrosion time. Compared with Mannich base MN, DMN shows better corrosion inhibition effect. DMN is a kind of mixed and adsorption film-forming inhibitor that can simultaneously inhibit anode and cathode reactions. DMN's adsorption behavior obeys Langmuir adsorption isotherm, and its adsorption type is mainly chemical adsorption. Compounding KI with DMN can further enhance the corrosion inhibitor effect.

Key words: double Mannich base; corrosion inhibition performance; acidification; adsorption; electrochemistry

随着石油天然气需求的不断增加及采油技术的不断发展,在石油和天然气的开采中酸化处理已成为提高采出率的重要工艺。在酸化过程中酸液会严重腐蚀石油管道和设备并造成环境污染,因此采用咪唑啉及曼尼希碱类等缓蚀剂以阻止酸液对金属材料的腐蚀^[1-2]。因曼尼希碱具有结构稳定及酸溶性强的特点,因此曼尼希碱的开发研究日益受到国内外的关注^[3-4]。Ahamad 等^[5]以靛红为原料合成了 4 种曼尼希碱,在 1 mol/L 盐酸溶液中对 N80 钢取得较好的缓蚀效果;Kumar 等^[6]以吡啶、氨基硫脲和甲醛为原料,改变吡啶的取代基合成曼尼希碱的衍生物,用于 1 mol/L 盐酸溶液中 N80 钢的缓蚀;王赞等^[7]以苯胺、苯乙酮和甲醛为原料制备曼尼希碱,考察了其在 60℃、0.5 mol/L 盐酸溶液中对 N80 钢的缓蚀效果;郭文妹等^[8]用一种咪唑啉衍生物与甲

醛、丙酮反应得到曼尼希碱(IMTM)并用于 10 号钢的缓蚀;肖鹏等^[9]以硫脲、苯甲醛和苯乙酮为原料合成了一种双曼尼希碱,并于 15% 盐酸溶液中对 N80 钢进行缓蚀;苏铁军等^[10]研究了 2 种苯并咪唑-*N*-曼尼希碱在盐酸介质中对 N80 钢的缓蚀性能,结果表明,2 种缓蚀剂均为混合型缓蚀剂,且吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式。为进一步提升在酸化体系下曼尼希碱的缓蚀效果及减少应用成本,笔者以正辛胺、苯乙酮和丙酮等为原料制备双曼尼希碱缓蚀剂 DMN,研究在酸化体系下 DMN 对 N80 试片的缓蚀作用,并探讨了其缓蚀机理及吸附行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正辛胺、苯乙酮、丙酮、无水乙醇,均为分析纯;

收稿日期:2019-12-02;修回日期:2020-07-02

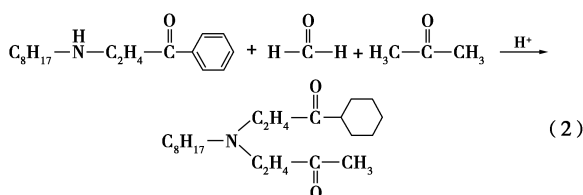
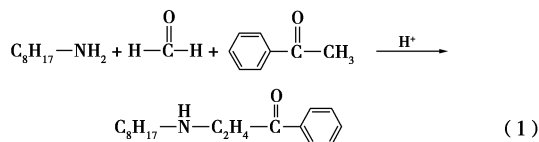
作者简介:郭恒瑞(1995-),男,硕士研究生,研究方向为腐蚀与防护,hengrui.guo@outlook.com;杨敬一(1970-),男,博士,副教授,研究方向为石油与能源化工,通讯联系人,jyyang@ecust.edu.cn。

甲醛、浓盐酸,均为化学纯。

利用 Nicolet 公司生产的 6700 型傅里叶红外光谱仪对合成的产物进行分析表征。

1.2 合成原理

双曼尼希碱 DMN 合成原理如下:



1.3 合成方法

称量一定质量的正辛胺加入四口烧瓶中,用盐酸-乙醇溶液调节 pH 至 2,加入适量无水乙醇作溶剂,搅拌升温至 90℃后加入苯乙酮和甲醛,正辛胺、苯乙酮、甲醛的摩尔比为 1:1.2:1.2,反应 10 h 后终止反应,利用旋转蒸发器除去溶剂乙醇和多余的苯乙酮和丙酮,得到单曼尼希碱 MN。再将 MN 加入四口烧瓶中,用盐酸-乙醇溶液调节 pH 至 2,加入适量无水乙醇作溶剂,搅拌升温至 90℃后,再加入一定量的丙酮和甲醛,MN、丙酮、甲醛的摩尔比为 1:1.2:1.2,开始记录时间,反应 10 h 后终止反应,旋转蒸发器除去溶剂乙醇和多余的丙酮和甲醛,得到双曼尼希碱 DMN。利用 Nicolet 公司生产的 6700 型傅里叶红外光谱仪对合成的产物进行分析表征。

1.4 缓蚀剂性能评价

采用静态失重法测试缓蚀剂的缓蚀性能,按 SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》中所述的方法进行测试。所用挂片为 N80 钢片,实验条件为:质量分数为 20% 的盐酸溶液,反应温度为 90℃,反应时间为 4 h,测试缓蚀剂对 N80 钢片的腐蚀速率和缓蚀率:

$$v = (w_0 - w) / (S \cdot t) \quad (3)$$

式中: v 为 N80 试片的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; w_0 、 w 分别为腐蚀前后的 N80 试片的质量, g ; S 为 N80 试片的腐蚀面积, m^2 ; t 为腐蚀时间, h 。

$$\eta = [(v_0 - v) / v_0] \times 100\% \quad (4)$$

式中: η 为缓蚀效率; v_0 为不加缓蚀剂空白组的腐蚀速率; v 为加入缓蚀剂后的腐蚀速率。

1.5 缓蚀剂的极化曲线

利用 CHI600E 系列电化学工作站和三电极系统测试缓蚀剂的极化曲线,Pt 电极为辅助电极,饱

和甘汞电极为参比电极,N80 试片为工作电极,电解液为质量分数为 20% 的盐酸溶液,温度为 25℃,电位扫描区间为 -0.6 ~ -0.3 V,扫描速率为 5 mV/s。得到缓蚀剂的腐蚀电位 E 和腐蚀电流密度 I 。缓蚀剂的阳极和阴极作用系数为^[11]:

$$f_a = I / \{I^0 \exp[(E^0 - E) / \beta_a]\} \quad (5)$$

$$f_c = I / \{I^0 \exp[(E - E^0) / \beta_c]\} \quad (6)$$

其中: f_a 和 f_c 分别为 N80 试片对电化学反应的阳极作用系数和阴极作用系数; I 为加入缓蚀剂后的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; E 为加入缓蚀剂后的腐蚀电位, V ; I^0 和 E^0 分别为未加缓蚀剂的腐蚀电流密度和腐蚀电位; β_a 和 β_c 分别为用自然对数表示的 Tafel 斜率。

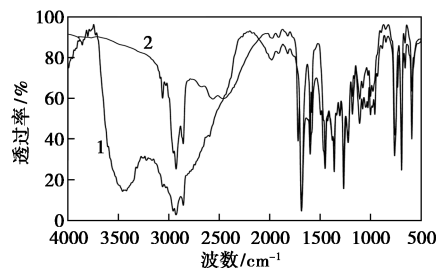
1.6 扫描电镜 (SEM) 和元素能谱 (EDS) 测试

利用 Hitachi S4800 型扫描电镜对 N80 试片表面进行微观形貌观察,工作电压为 10 kV,工作距离为 10.4 mm(电子束到试片的距离),放大倍数为 1 000 倍。利用 Bruker Quantax 400X 射线能谱仪对试片表面元素分布进行分析,仪器的工作电压为 20 kV,工作距离为 15 mm。

2 结果与讨论

2.1 DMN 缓蚀剂的结构表征

DMN 和 MN 的红外光谱图如图 1 所示。MN 发生第二步 Mannich 反应后,其红外吸收峰发生明显变化,具体表现为 MN 在 3457 cm^{-1} 出现的 N—H 伸缩振动吸收峰经反应后完全消失,表明 Mannich 反应完全,生成产物双曼尼希碱 DMN。DMN 在 1267 cm^{-1} 处出现强吸收峰,证明 C—N 键的存在;在 1600 cm^{-1} 附近属于苯环骨架振动的特征吸收峰, $680 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为取代苯环上 CH 的弯曲振动,表明产物引入了苯环结构;在 1378 cm^{-1} 和 1465 cm^{-1} 处及 2927 cm^{-1} 附近存在吸收峰,证明饱和烃 C—H 骨架的存在; 1683 cm^{-1} 处出现强吸收峰,表明反应产物引入了羰基。分析结果表明,反应



1—MN; 2—DMN

图 1 MN 和 DMN 的红外光谱图

得到了具有叔胺结构、苯环结构、羰基和饱和烃 C—H 骨架的产物。

2.2 DMN 加入量对缓蚀性能的影响

2.2.1 DMN 的缓蚀性能

在 20% 的盐酸中分别加入质量分数为 0.1% ~ 0.3% 的缓蚀剂,在 90℃ 条件下测试 DMN 加入量对 N80 试片的腐蚀速率的影响,并与 MN 的缓蚀性能比较,结果分别如图 2 和图 3 所示。由图 2 中可以看出,随着缓蚀剂质量分数的增加,N80 试片的腐蚀速率逐渐降低,当 MN 质量分数增加到 0.3% 时,试片腐蚀速降低至 10.39 g/(m²·h),缓蚀率为 99.35%。由图 3 中可以看出,当 DMN 质量分数增加到 0.25% 时,试片腐蚀速率降低至 4.83 g/(m²·h),缓蚀率为 99.70%,达到标准中一级指标要求[小于 5 g/(m²·h)]。双曼尼希碱 DMN 的缓蚀性能高于单曼尼希碱 MN,这是由于 DMN 比 MN 多一个强吸附能力的氧原子,且叔胺中 N 的电子云密度相对于仲胺中的 N 原子较大更易提供电子^[12],所以 DMN 中叔胺的 N 原子大于 MN 中仲胺 N 原子的吸附能力。具有孤对电子的 N 和 O 原子可以与 Fe 原子的空轨道结合形成稳定的螯合物,在试片表面形成更加完整的保护膜,从而增加缓蚀效果。当 DMN 的质量分数为 0.25% 时金属表面吸附达到平衡,继

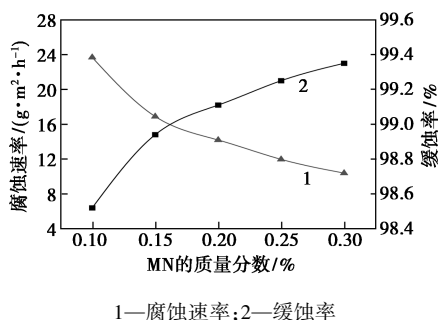


图 2 MN 的质量分数对 N80 试片腐蚀速率的影响

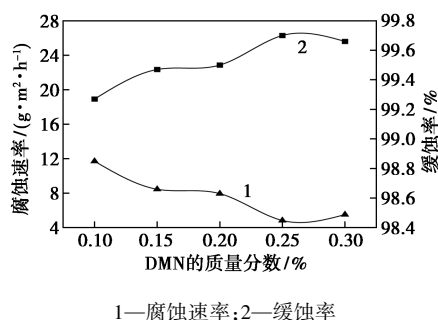
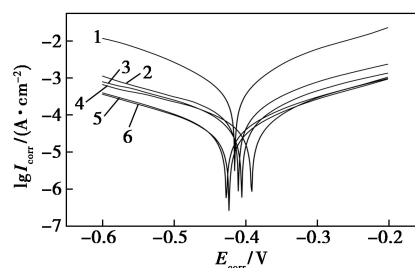


图 3 DMN 的质量分数对 N80 试片腐蚀速率的影响

续增加 DMN 质量分数试片的腐蚀速率有所升高,因此最佳的 DMN 质量分数为 0.25%。

2.2.2 DMN 的极化曲线

不同质量分数 DMN 的极化曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,加入 DMN 后腐蚀电位 E_{corr} 变化不大,其正负偏差在 0.024 V 之内;DMN 的质量分数从 0.1% 增加到 0.25% 时,腐蚀电流密度 I 从 136.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低至 39.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀电流密度 I 反应腐蚀过程的快慢,腐蚀电流密度越低 DMN 的缓蚀性能越好^[11],表明 DMN 的加入减缓了工作电极的腐蚀速率。继续增加 DMN 的质量分数,腐蚀电流密度略有增加,这与失重法结果相吻合,这是由于 DMN 在金属表面络合形成吸附成膜,从而覆盖金属表面起到缓蚀效果,当缓蚀剂浓度达到一定值时,金属表面的缓蚀剂浓度达到饱和,缓蚀效果变化不明显,因此体系此时的腐蚀速率趋于平衡。



1—0%;2—0.1% DMN;3—0.15% DMN;4—0.2% DMN;5—0.25% DMN;6—0.3% DMN

图 4 DMN 质量分数对试片极化曲线的影响

经拟合与计算后得到不同 DMN 质量分数下极化曲线参数,如表 1 所示。由表 1 中可以看出,缓蚀剂质量分数从 0.1% 增加至 0.25% 后,阳极作用系数 f_a 从 0.25 降低至 0.08,阴极作用系数 f_c 从 0.24 降低至 0.07,且阳极作用系数 f_a 和阴极作用系数 f_c 均小于 1。表明缓蚀剂对阳极反应和阴极反应都起到抑制作用,抑制作用效果随着缓蚀剂质量分数增加而增加,且 DMN 对阳极和阴极的抑制作用接近相等,因此可以认为 DMN 是一种混合控制型缓蚀剂。

表 1 DMN 的质量分数对试片极化曲线参数的影响

$w(\text{DMN})/\%$	E_{corr}/mV	$I_{corr}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec})$	f_a	f_c
0	-415	565.90	120.3	117.8	—	—
0.10	-410	136.50	135.8	193.3	0.25	0.24
0.15	-405	79.73	139.6	165.3	0.15	0.13
0.20	-391	69.33	143.6	174.3	0.14	0.11
0.25	-420	39.10	134.4	161.7	0.08	0.07
0.30	-427	44.60	137.2	157.5	0.07	0.08

2.3 DMN 在 N80 试片表面的吸附行为

由极化曲线测试结果可知,添加缓蚀剂前后腐蚀电位 E_{corr} 没有出现显著变化,可以认为缓蚀剂在 N80 试片表面为几何覆盖效应^[11]。假设吸附过程符合 Langmuir 吸附等温式,则有:

$$c/\eta = c + 1/K_{\text{ads}} \quad (7)$$

式中: c 为缓蚀剂浓度, mol/L; η 为缓蚀率; K_{ads} 为吸附平衡常数。

将失重法测得的数据代入式(7)进行拟合,得到了图 5 所示的吸附等温线,吸附热力学参数如表 2 所示。由表 2 中可以看出,拟合的复相关系数等于 1,表明 DMN 在 N80 表面的吸附符合 Langmuir 吸附模型,假设是合理的。根据图 5 中的吸附等温线可以求得吸附平衡常数 K_{ads} ,再计算出吸附过程的 Gibbs 自由能(ΔG_{ads})。

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5 K_{\text{ads}}) \quad (8)$$

式中: $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K; ΔG_{ads} 为 Gibbs 自由能; 55.5 为水的摩尔体积浓度。

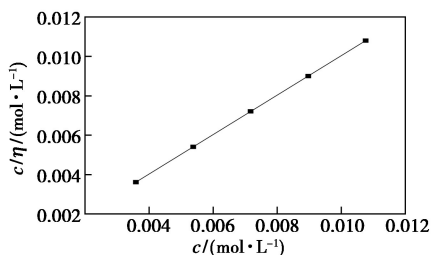


图 5 DMN 在 N80 试片表面上的吸附等温线

表 2 DMN 在 N80 试片表面的吸附热力学参数

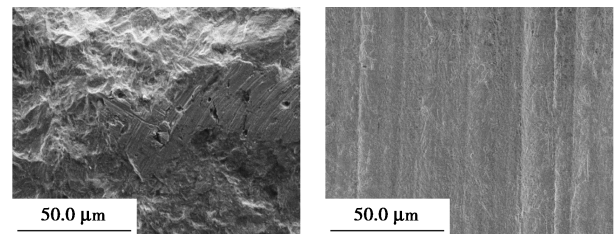
缓蚀剂	斜率	R^2	K_{ads}	$\Delta G_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
DMN	1.002	1	6.25×10^5	-5.24×10^4

根据式(7)和式(8)^[14]计算得到吸附平衡常数和吸附自由能列于表 2 中。可见,DMN 在 N80 表面吸附的 Gibbs 自由能为 $-5.24 \times 10^4 \text{ kJ/mol} < 0$,说明吸附过程是自发进行的。吸附过程的 Gibbs 自由能的大小可以判断吸附类型,当 $|\Delta G_{\text{ads}}| \leq 20 \text{ kJ/mol}$ 时为物理吸附;当 $20 \text{ kJ/mol} \leq |\Delta G_{\text{ads}}| \leq 40 \text{ kJ/mol}$ 时,为混合吸附;而当 $|\Delta G_{\text{ads}}| \geq 40 \text{ kJ/mol}$ 时,为化学吸附。由此可见,DMN 在 N80 表面的吸附过程为化学吸附,其本质是 DMN 中的 N、O 原子和含大 π 键的苯环可以和 Fe 原子上的 3d 空轨道发生配位作用形成吸附膜,抑制阳极腐蚀过程;DMN 的烷基长链和苯环具有空间位阻和一定的疏水性,阻挡与腐蚀有关的电荷或物质转移,阳极流出的电子难以进入试片上,导致 H^+ 的过电位提高,有效抑制了阴极

腐蚀过程。

2.4 SEM 和 EDS 能谱分析

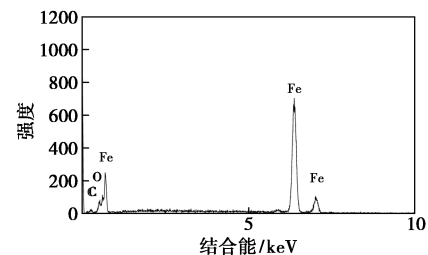
将 2 个 N80 试片分别放入未添加和添加 DMN 质量分数为 20% 盐酸溶液中,在 90°C 条件下放置 4 h 后,采用 Hitachi S4800 扫描电镜观察 N80 试片的表面形貌,结果如图 6 所示,对 2 个试片进行 EDS 能谱分析,结果如图 7 所示,试片各元素质量分数如表 3 所示。由图 6(a)可以看出,未添加缓蚀剂时 N80 试片腐蚀 4 h 后的表面粗糙及腐蚀严重。而由图 6(b)可以看出,添加缓蚀剂的试片表面表面平整光滑,有一层平整的保护膜,抑制 N80 试片在酸液中的腐蚀。



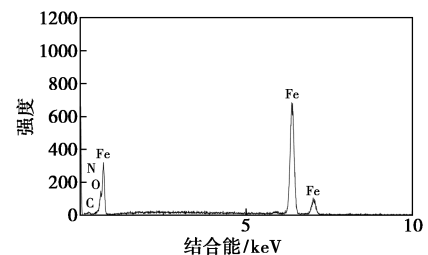
(a) 未添加缓蚀剂

(b) 添加缓蚀剂

图 6 N80 试片 SEM 表面形貌图



(a) 未添加缓蚀剂 EDS 图谱



(b) 添加缓蚀剂 EDS 图谱

图 7 N80 试片 EDS 能谱图

由图 7 和表 3 可见,未添加缓蚀剂的试片在 90°C 条件下放置 4 h 后,试片表面 O 元素质量分数增加,而 Fe 的质量分数有所降低,说明试片发生了一定程度的氧化腐蚀。添加 DMN 的试片在 90°C 条件下放置 4 h 后,N 元素和 C 元素的质量分数有所增加,表明有缓蚀剂吸附在试片表面;而相对于未添加缓蚀剂时,O 元素的质量分数有所降低,而 Fe 元素的质量分数有所增加,表明缓蚀剂抑制了氧化腐

蚀的发生。

表 3 缓蚀剂对 N80 试片元素分布的影响

元素	$\omega(\text{元素})/\%$		
	原始样品	添加缓蚀剂	未添加缓蚀剂
N	—	1.22	—
Fe	96.48	93.70	88.99
O	0.26	0.21	4.19
C	3.26	4.87	6.82
合计	100	100	100

2.5 复配缓蚀剂中 KI 对 DMN 缓蚀性能的影响

缓蚀剂与活性阴离子如卤素离子 (Cl^- 、 Br^- 、 I^-) 有良好的协同作用。卤素离子的协同作用效果顺序一般为 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, 因此选用 KI 与缓蚀剂 DMN 进行复配^[15]。在 DMN 质量分数为 0.25%、温度为 90℃、20% 盐酸溶液的条件下, 考察 KI 对 DMN 缓蚀性能的影响, 结果如图 8 所示。

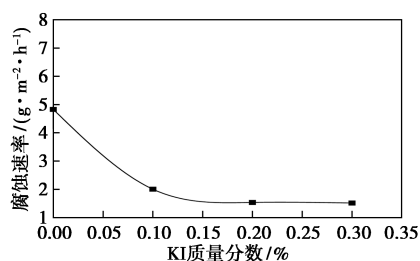


图 8 KI 的质量分数对腐蚀速率的影响

由图 8 可以看出, 在 DMN 质量分数一定的情况下, 随着 KI 质量分数的增加, 腐蚀速率呈下降趋势, 当 KI 的质量分数增至 0.2% 时, N80 试片的腐蚀速率趋于稳定, 达到 1.54 g/(m²·h), 优于标准中的一级指标要求。这是由于 I⁻ 可以通过分子之间的作用力和金属以共价键的方式结合, 使得金属表面的保护膜更加致密。

3 结论

(1) 以正辛胺、苯乙酮、丙酮和甲醛等为原料合成双曼尼希碱 DMN, 优化反应条件后得到的 DMN 在质量分数为 20% 的盐酸溶液中、温度为 90℃、腐蚀时间为 4 h 的条件下, 加入质量分数为 0.25% DMN 缓蚀剂对 N80 试片缓蚀率为 99.70%, 与单曼尼希碱 MN 相比, DMN 具有更显著的缓蚀效果。

(2) 极化曲线测试显示, 当 DMN 的质量分数从 0 增加至 0.25%, 腐蚀电流密度 I 从 565.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低至 39.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, DMN 的加入减缓了工作电极

的腐蚀速率, 降低了腐蚀电流密度, 阳极作用系数 f_a 和阴极作用系数 f_c 降低, DMN 对阳极反应和阴极反应都起到抑制作用。

(3) 热力学吸附行为分析表明, 双曼尼希碱 DMN 的吸附行为服从 Langmuir 吸附等温式, 吸附类型主要是化学吸附, DMN 的吸附中心苯环、2 个 β -羰基的氧原子、叔胺基的 N 原子与 N80 试片的 Fe 原子的 3d 轨道形成配位键。扫描电镜和电子能谱分析表明, DMN 缓蚀剂在 N80 试片表面形成完整的保护膜, 且有效抑制了试片的氧化腐蚀。KI 与 DMN 复配进一步增强了缓蚀剂的效果。

参考文献

- [1] 战风涛, 丁鹏鹏, 吕志凤, 等. 曼尼希碱的结构与其缓蚀性能的关系[J]. 应用化工, 2016, 45(9): 1739-1743.
- [2] 张朔, 张新忠, 李祥珍, 等. 一种新型咪唑啉缓蚀剂的合成与复配缓蚀效果的评价[J]. 东北石油大学学报, 2017, (5): 100-106.
- [3] Rybka S, Obniska J, Rapacz A, et al. Synthesis and evaluation of anticonvulsant properties of new *N*-Mannich bases derived from 3-(1-phenylethyl)- and 3-benzyl-pyrrolidine-2, 5-dione[J]. Bioorg Med Chem Lett, 2016, 26(9): 2147-2151.
- [4] Ghadami M, Jafari A A. Efficient synthesis of Mannich bases by sonication in sodium dodecyl sulfate micellar media[J]. Environmental Chemistry Letters, 2015, 13(2): 191-196.
- [5] Ahamad I, Prasad R, Quraishi M 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.
- [6] Singh A K, Quraishi M A. Inhibiting effects of 5-substituted isatin-based Mannich bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(7): 1293-1306.
- [7] 王赞, 胡军, 王甜甜. 曼尼希碱/钨酸钠复配对 N80 钢缓蚀的协同作用[J]. 材料工程, 2019, 47(2): 122-128.
- [8] 郭文妹, 丛玉凤, 黄玮, 等. 曼尼希碱型缓蚀剂的合成及缓蚀作用的评价[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(12): 100-105.
- [9] 肖鹏, 李克华, 吴兰兰, 等. 新型双曼尼希碱缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 精细石油化工, 2012, 171(6): 25-29.
- [10] 苏铁军, 罗运柏, 李克华, 等. 苯并咪唑-N-曼尼希碱对盐酸中 N80 钢的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(5): 39-46.
- [11] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [12] 徐超, 刘福强, 凌晨, 等. 多胺类螯合吸附剂对重金属离子吸附分离的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2014, (1): 87-96.
- [13] 李善建, 于洪江, 王京光, 等. 一种曼尼希碱型盐酸酸化缓蚀剂的合成及缓蚀性能[J]. 油田化学, 2008, 25(2): 118-121.
- [14] 胡英. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [15] 王静, 汤兵, 陈欣义. 酸洗缓蚀协同机理研究与进展[J]. 腐蚀与防护, 2007, 5(28): 72-75. ■