

# 妥尔油基胺乙基咪唑啉成环率与缓蚀性能关系研究

张高飞\*, 张威, 刘兵

(上海发凯化工有限公司, 上海 201505)

**摘要:**合成了不同成环率的妥尔油基胺乙基咪唑啉(TON100),用静态失重法考察了不同成环率的 TON100 在盐酸中对 Q235 钢片的缓蚀性能。结果表明,在 90℃、4% 盐酸溶液体系中,25 mg/L 的未成环 TON100 对 Q235 碳钢片最大缓蚀率为 86.7%,TON100-90%最大缓蚀率为 94.8%;同等条件下,成环率越高缓蚀效果越好;TON100 在 Q235 碳钢表面吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式,主要为单分子层吸附;成环咪唑啉比未成环咪唑啉分子轨道间能量更低,更易与金属发生交互行为,亚油酸胺乙基咪唑啉比油酸胺乙基咪唑啉更易作为较好的电子接受体,具有更好的缓蚀效果。

**关键词:**妥尔油酸;咪唑啉;缓蚀剂;成环率;量子化学

**中图分类号:**TQ423

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)S1-0176-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.033

## Effect of ring formation rate of tall oil-based aminoethyl imidazoline on its corrosion inhibition performance

ZHANG Gao-fei\*, ZHANG Wei, LIU Bing

(Shanghai Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201505, China)

**Abstract:**Tall oil aminoethyl imidazoline (TON100) with different ring formation rates is synthesized, and the influences of ring formation rate on its corrosion inhibition performance for Q235 steel sheets in hydrochloric acid are evaluated through using static weight loss method. Results show that in a 4% hydrochloric acid solution system at 90℃, the maximum corrosion inhibition rate of ring-free TON100 with a concentration of 25 mg·L<sup>-1</sup> on Q235 carbon steel sheets is 86.7% while that of TON 100-90% with a ring formation rate of 90% reaches 94.8%. Under the same conditions, the higher the formation rate, the better the corrosion inhibition effect. The adsorption behavior of TON100 on the surface of Q235 carbon steel conforms to the Langmuir adsorption isotherm, mainly relying on single-layer adsorption. Imidazoline with a closure ring has lower intermolecular orbital energy than ring-free imidazoline and is more likely to interact with metals. Linoleic acid aminoethyl imidazoline is more easily used as a better electron acceptor than oleic acid aminoethyl imidazoline, showing a better corrosion inhibition effect.

**Key words:**tall oil acid; imidazoline; corrosion inhibitor; ring formation rate; quantum chemistry

钢铁的酸洗、化学清洗和加工、矿石生产和油井酸化等许多工况都是在酸性条件下完成的<sup>[1-3]</sup>,酸腐蚀问题使各种腐蚀控制技术得到发展,其中使用化学缓蚀剂已被公认是防止酸腐蚀最经济的方法<sup>[4-9]</sup>。咪唑啉类缓蚀剂因缓蚀效率高、热稳定性好和刺激性气味较低等优点,被认为是耐酸性防腐蚀的优良缓蚀剂<sup>[10]</sup>。妥尔油基胺乙基咪唑啉是一种缓蚀性能优异、具有复杂成分的咪唑啉类缓蚀剂,其主要成分为环状咪唑啉、仲酰胺型和叔酰胺型咪唑啉等,不同原料或工艺合成的咪唑啉成环率差异较大,本文以松木造纸副产物妥尔油酸为原料,合成了不同成环率的妥尔油胺乙基咪唑啉缓蚀剂,考察成环率对缓蚀性能的影响。

## 1 主要试剂与仪器

妥尔油酸(型号 FA2),酸值 196 mg KOH/g,松氨酸含量 0.8%,无锡凯乐孚新材料科技有限公司;

磷酸、二乙烯三胺,AR,阿拉丁试剂有限责任公司。傅里叶变换红外光谱仪-V70,Bruker 公司。

## 2 实验方法

### 2.1 不同成环率妥尔油胺乙基咪唑啉的合成

向装有冷凝管、搅拌和温度计的 500 mL 的直四口烧瓶中加入 200 g 妥尔油脂肪酸、55.4 g 二乙烯三胺和 0.75 g 磷酸,通入氮气保护,调节反应体系真空至 13 000 Pa,搅拌加热至 120℃,反应 24 h,得到 243.5 g 妥尔油胺乙基咪唑啉缓蚀剂(TON100),测试为未成环。

取上述 100 g 未成环 TON100,调节真空至 26 000 Pa,升温至 230℃,反应 5 h,得到 95.6 g 缓蚀剂,测试成环率为 90%,记为 TON100-90%。

### 2.2 静态失重法缓蚀性能测试

实验钢片为 Q235 碳钢,规格为 50 mm×25 mm×2 mm,化学成分(质量分数,%)为:C 0.14~0.22,

收稿日期:2024-05-20;修回日期:2024-11-26

基金项目:中国轻工集团有限公司科技创新基金项目(ZQ2022JC-QN06)

作者简介:张高飞(1985-),男,硕士,高级工程师,主要从事表面活性剂研发,通讯联系人,17511681799,fei-85@163.com。

Mn 0.30~0.65, P≤0.045, Si≤0.03, Fe 余量。具体实验如下: 用0<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>金相砂纸逐级打磨 Q235 碳钢片, 用净水和无水乙醇清洗干净, 再将 Q235 碳钢片烘干后称重, 待用。配制质量分数为 4% 的盐酸溶液, 分别加入 3~100 mg/L 的 TON100, 在恒定温度下浸入 Q235 碳钢片, 静置 4 h 后取出, 分别用净水和无水乙醇洗净, 干燥后称重, 腐蚀速率  $v$  和缓蚀率  $\eta$  的计算公式如下<sup>[11]</sup>:

$$v = \Delta m / (A \times T) \quad (1)$$

$$\eta = [(v_0 - v) / v_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\Delta m$  是静态失重法测试 Q235 钢片损失质量, g;  $A$  为 Q235 钢片表面积, 25 cm<sup>2</sup>;  $T$  为实验时间, 4 h;  $v_0$  为未加 TON100 时腐蚀速率, g/(m<sup>2</sup>·h);  $v$  为加 TON100 后腐蚀速率, g/(m<sup>2</sup>·h)。

### 2.3 钢片腐蚀形貌

Q235 钢片分别浸入未添加 TON100 的盐酸溶液和添加 25 mg/L TON100 的盐酸溶液中, 70℃、4 h 后清洗、干燥, 用扫描电镜观察 Q235 钢片微观表面形貌。

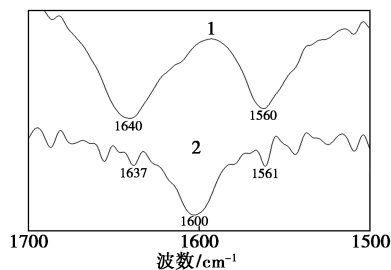
### 2.4 量子化学计算

量子化学计算通过 GaussView05 和 Gaussian09 软件完成, 根据泛函密度理论, 在 B3LYP/6-31G(d,p) 基组水平上, 分别对不同成环率的 TON100 组成分子进行分子结构优化, 得到分子的电荷分布、 $E_{\text{HOMO}}$  (最高占有轨道) 和  $E_{\text{LUMO}}$  (最低空轨道) 能量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外结构表征

TON100 红外谱图如图 1 所示。未成环 TON100 主要出峰位置为 1640 cm<sup>-1</sup> 处的 C=O 特征吸收峰和 1560 cm<sup>-1</sup> 处酰胺中的 N-H 特征吸收峰。TON-90% 主要出峰位置为 1600 cm<sup>-1</sup> 处咪唑啉环上的 C=N 特征吸收峰, 也有较微弱的 1637 cm<sup>-1</sup> 处的 C=O 特征吸收峰和 1561 cm<sup>-1</sup> 处酰胺中的 N-H 特征吸收峰, 表明成功合成不同成环率的妥尔油基胺乙基咪唑啉。



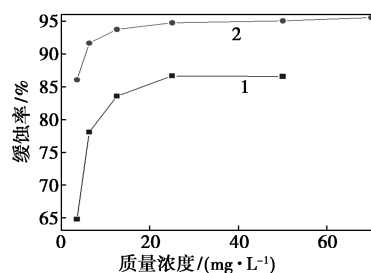
1—未成环 TON100; 2—TON100-90%

图 1 不同成环率的 TON100 红外谱图

### 3.2 缓蚀性能

#### 3.2.1 TON100 质量浓度对缓蚀率的影响

在 90℃、4% 盐酸溶液体系中, 用静态失重法测试 TON100 质量浓度和缓蚀率的关系, 如图 2 所示。随着 TON100 质量浓度增加, 缓蚀率升高, 质量浓度增大至 25 mg/L, 未成环 TON100 对 Q235 碳钢片最大缓蚀率为 86.7%, TON100-90% 对 Q235 碳钢片缓蚀率为 94.8%, 质量浓度继续增大, 缓蚀率变化很小。同等质量浓度下, TON100-90% 缓蚀率明显高于未成环 TON100。

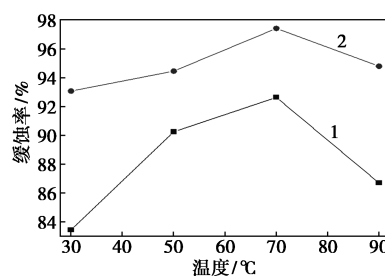


1—未成环 TON100; 2—TON100-90%

图 2 TON100 质量浓度对缓蚀性能的影响

#### 3.2.2 温度对 TON100 缓蚀率的影响

不同成环率 TON100 的质量浓度为 25 mg/L 时, 温度与缓蚀率的关系如图 3 所示。随着温度的升高, 缓蚀率也逐渐增大, 当温度为 70℃ 时, 缓蚀率均最大, 未成环 TON100 对 Q235 碳钢片最大缓蚀率为 92.6%, TON100-90% 最大缓蚀率为 97.4%。继续升高实验温度, 缓蚀率逐渐降低, 表明 TON100 在 70℃ 下有较好的缓蚀效果。



1—未成环 TON100; 2—TON100-90%

图 3 不同温度下 TON100 对缓蚀率的影响

#### 3.2.3 TON100 不同成环率对缓蚀率的影响

不同成环率 TON100 质量浓度为 25 mg/L 时, 成环率对缓蚀率的影响如图 4 所示。不同温度条件下, 随着成环率的增加, 缓蚀率均逐渐增大, 成环率为 90% 时, 缓蚀率最大。其中实验温度为 30℃ 时, 整体缓蚀率最低, 温度为 70℃ 时整体缓蚀率最高。

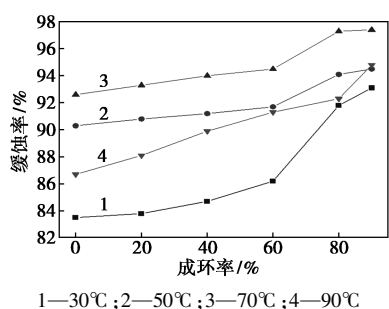


图 4 不同成环率 TON100 对缓蚀率的影响

### 3.2.4 TON100 不同成环率对腐蚀率的影响

不同成环率 TON100 质量浓度为 25 mg/L 时,成环率对腐蚀速率的影响如图 5 所示。不同温度条件下,随着成环率的增加,腐蚀速率均逐渐降低,成环率为 90% 时,腐蚀速率均最小。温度在 70℃ 及以下时,腐蚀速率较小,当实验温度为 90℃ 时,腐蚀速率明显增加。

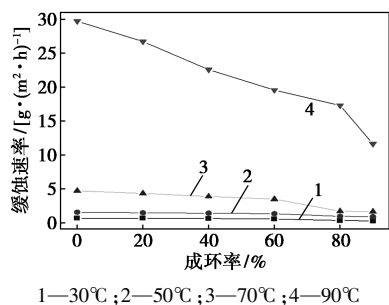


图 5 不同成环率 TON100 对腐蚀率的影响

### 3.2.5 拟合 Q235 碳钢表面的吸附行为

将 TON100 在 Q235 碳钢表面缓蚀时的吸附覆盖度  $\theta$  ( $\theta = \eta$ ) 用 Langmuir 吸附等温式拟合,结果表明 Langmuir 吸附等温式与实验结果相符。Langmuir 吸附等温式<sup>[12]</sup>如下:

$$C/\theta = 1/K_a + C \quad (3)$$

式中:  $K_a$  为 Langmuir 常数;  $C$  为缓蚀剂浓度。

根据 Langmuir 等温方程,以 TON100 的  $C/\theta$  对  $C$  作图拟合,如图 6 所示。Langmuir 吸附等温式数据拟合参数如表 1 所示。

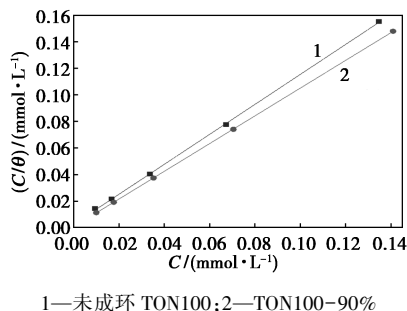


图 6 不同成环率 TON100 在 Q235 碳钢表面 Langmuir 吸附等温式拟合

表 1 Langmuir 吸附等温式数据拟合参数

成环率/ %	温度/ K	斜率	$R^2$	$K_a/(L \cdot mol^{-1})$	$\Delta G_m/(kJ \cdot mol^{-1})$
0	363.15	1.12940	0.99928	364.96	-29.94
90	363.15	1.04512	0.99999	1207.52	-33.55

由不同成环率 TON100 在 Q235 碳钢表面的 Langmuir 吸附等温线和拟合数据可知,线性相关系数  $R^2$  接近 1,说明  $C/\theta$  与  $C$  具有很好的线性关系,且不同温度时拟合直线的斜率也都接近 1,说明不同成环率 TON100 分子在碳钢表面的吸附符合 Langmuir 等温模型,主要为单分子层吸附,  $K_a$  与吸附吉布斯自由能  $\Delta G_m$  关系<sup>[13]</sup>如下:

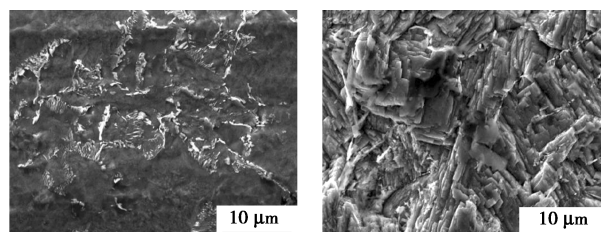
$$K_a = (1/55.5) \exp(-\Delta G_m/RT) \quad (4)$$

式中: 55.5 为 1 L 溶液中  $H_2O$  的物质的量;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  为热力学温度, K。

不同成环率 TON100 在酸性条件下带正电荷,通过静电作用在 Q235 碳钢表面形成一层保护膜,TON100 中的咪唑啉环也能与金属共用电子形成共价键,发生化学吸附。从表 1 可以看出,  $\Delta G_m$  的绝对值在 30 kJ/mol 附近,表明 TON100 在 Q235 碳钢表面上的吸附是自发进行的,既有物理吸附,也有化学吸附。

### 3.3 扫描电子显微镜形貌分析

用 SEM 观察了 Q235 碳钢在质量分数 4% 盐酸溶液中用静态失重法腐蚀 4 h 后的微观形貌,结果如图 7 所示。未添加 TON100 碳钢表面凹凸不平,腐蚀严重,主要是由于酸腐蚀造成的,添加了 TON100 的碳钢表面较光滑,说明 TON100 对 Q235 钢具有较好的缓蚀效果。



(a) 添加 TON100 钢片表面 (b) 未添加 TON100 钢片表面

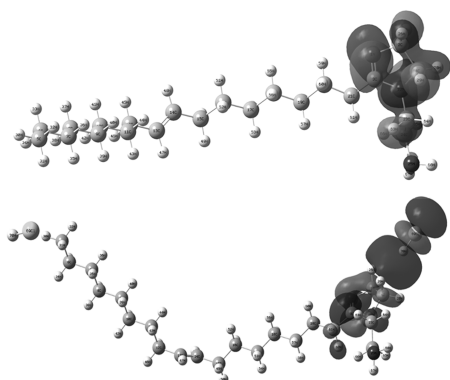
图 7 Q235 钢片腐蚀微观形貌

### 3.4 量子化学计算

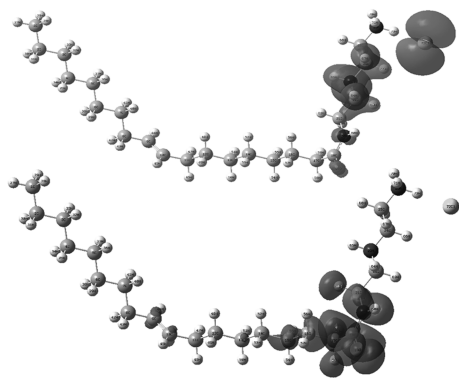
依据前线分子轨道理论,前线轨道间的相互作用导致了电子跃迁,分子的反应活性由前线轨道 HOMO(最高占有轨道)与 LUMO(最低空轨道)决定。  $E_{HOMO}$  与分子供电子能力有关,其值越大,表示越可能提供电子给低能级或有空轨道的电子受体;

$E_{\text{LUMO}}$  表示分子接受电子的能力, 其值越小, 分子越容易接受金属表面的电子。

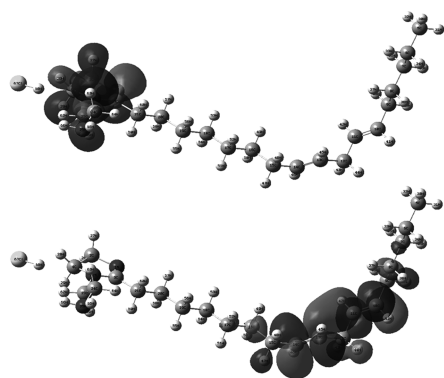
TON100 在盐酸溶液中, 受盐酸的影响以正电离子形式存在, 为进一步研究 TON100 的缓蚀作用机理, 对其主要成分油酸胺乙基咪唑啉和亚油酸胺乙基咪唑啉进行了分子结构优化、频率和最小能量计算, 研究其在 Q235 碳钢表面的吸附行为, 优化后的几何构型如图 8 所示。环状油酸基胺乙基咪唑啉的 HOMO 和 LUMO 均主要离域于咪唑啉环上, HOMO 上有少量分布在 C(23)、C(24) 和 N(25) 上。未成环状油酸基胺乙基咪唑啉的 LUMO 主要分布在酰胺 C(18)、O(19)、N(20) 和附近的 C(15)、C(16)、C(17)、C(21) 上, 少量分布在烷基长链双键



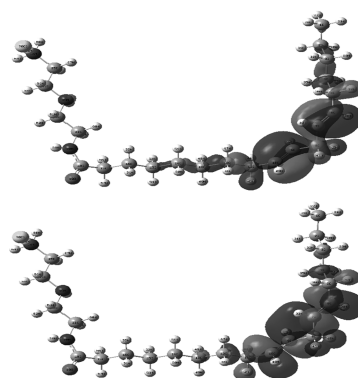
(a) 环状油酸基胺乙基咪唑啉 HOMO 和 LUMO



(b) 未成环油酸基胺乙基咪唑啉 HOMO 和 LUMO



(c) 环状亚油酸基胺乙基咪唑啉 HOMO 和 LUMO



(d) 未成环亚油酸基胺乙基咪唑啉 HOMO 和 LUMO

图 8 TON100 前线轨道等密度( $\rho=0.02$ )分布图

C(9) 和 C(10) 上。HOMO 主要分布在 C(22)、C(24)、C(25) 和 N(23) 上, 少量分布在 O(19)、N(20) 和 C(21) 上。环状亚油酸基胺乙基咪唑啉的 HOMO 主要离域于咪唑啉环上, 少量离域于 C(23)、C(24) 和 N(25) 上。环状亚油酸基胺乙基咪唑啉的 LUMO 主要离域于烷基长链的双键区域 C(10)、C(11)、C(12)、C(13)、C(14) 上, 少量离域于 C(7)、C(8)、C(15)、C(16)、C(17) 上。未成环状亚油酸基胺乙基咪唑啉的 HOMO 和 LUMO 均主要离域于双键区域和烷基长链上, HOMO 有少量分布在 N(23) 上。

分子轨道间能量  $\Delta E$  越低, 越容易发生交互作用<sup>[14]</sup>。表 2 为 TON100 前线轨道能量参数, 可以看出环状油酸基胺乙基咪唑啉比未成环油酸基胺乙基咪唑啉的  $\Delta E$  小, 环状亚油酸基胺乙基咪唑啉也比未成环亚油酸基胺乙基咪唑啉的  $\Delta E$  小, 表明咪唑啉成环率越高, 越易与金属发生吸附行为。环状亚油酸基胺乙基咪唑啉比环状油酸基胺乙基咪唑啉  $\Delta E$  小, 说明亚油酸基胺乙基咪唑啉比油酸基胺乙基咪唑啉更易作为较好的电子受体, 与金属表面形成吸附行为, 缓蚀性能会更好。

表 2 TON100 前线轨道能量

分子	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
环状油酸基胺乙基咪唑啉	-5.601	0.614	6.215
未成环油酸基胺乙基咪唑啉	-6.257	0.684	6.941
环状亚油酸基胺乙基咪唑啉	-5.566	0.419	5.985
未成环亚油酸基胺乙基咪唑啉	-6.246	0.412	6.658

## 4 结论

(1) 合成了不同成环率的妥尔油基胺乙基咪唑啉 TON100, 用傅里叶变换红外光谱对结构进行了

表征。

(2)用静态失重法考察在盐酸中 TON100 成环率对 Q235 钢片缓蚀性能的影响,在 90℃、4% 盐酸溶液体系中,质量浓度增大至 25 mg/L,未成环 TON100 对 Q235 碳钢片最大缓蚀率为 86.7%,TON100-90%对 Q235 碳钢片缓蚀率为 94.8%。

(3)同等浓度下,成环率越高,缓蚀效果越好,TON100 在温度为 70℃ 下有较好的缓蚀效果。TON100 在 Q235 碳钢表面吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式,主要为单分子层吸附。用 SEM 对 Q235 碳钢在质量分数 4% 盐酸溶液中腐蚀微观形貌进行观察,未添加 TON100 的 Q235 碳钢表面凹凸不平,腐蚀严重,添加了 TON100 的 Q235 碳钢表面较平整。

(4)对 TON100 主要成分进行了量子化学计算,成环咪唑啉比未成环咪唑啉分子轨道间能量更低,更易与金属发生交互行为,亚油酸胺乙基咪唑啉比油酸胺乙基咪唑啉更易作为较好的电子接受体。

### 参考文献

- [1] Wahdan M H, Hermas A A, Morad M S. Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution[J]. Mater Chem Phys, 2002, 76: 111-118.
- [2] Bentiss F, Lebrini M, Vezin H, et al. Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1, 2, 4-thiadiazole and 1, 3, 4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media[J]. Mater Chem Phys, 2004, 87: 18-23.
- [3] Liu X, Okafor P C, Zheng Y G. The inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion of N80 mild steel in single liquid phase and liquid/particle two-phase flow by aminoethylimidazoline derivatives[J]. Corros Sci, 2009, 51: 744-751.
- [4] Badr G E. The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media[J]. Corros Sci, 2009, 51: 2529-2536.
- [5] Okafor P C, Zheng Y G. Synergistic inhibition behavior of methylbenzylquaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions[J]. Corros Sci, 2009, 51: 850-859.
- [6] Küstü C, Emregül K C, Atakol O. Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2 M HCl[J]. Corros Sci, 2007, 49: 2800-2814.
- [7] Ostovari A, Hoseini S M, Peikari M, et al. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid  $\alpha$ -D-Glucose, and Tannic acid)[J]. Corros Sci, 2009, 51: 1935-1949.
- [8] Bahrami M J, Hosseini S M A, Pilvar P. Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium[J]. Corros Sci, 2010, 52: 2793-2803.
- [9] Solomon M M, Umoren S A, Udosoro I I, et al. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution[J]. Corros Sci, 2010, 52: 1317-1325.
- [10] Rigeer M M, 周卯星. 咪唑啉衍生物的两性表面活性剂的结构[J]. 日用化学品科学, 1985, (1): 4-9.
- [11] 张高飞, 张威, 王丰收. 妥尔油基羟乙基咪唑啉的合成及缓蚀性能研究[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 151-154.
- [12] 廖强强, 陈亚琼, 闫爱军, 等. 2-十一烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉在柠檬酸溶液中对碳钢的缓蚀作用[J]. 应用化学, 2011, 28(3): 314-319.
- [13] Villamil R F V, Corio P, Rubim J C, et al. Sodium dodecylsulfate-benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper|chloridric acid interfaces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, (2): 1-9.
- [14] Xiong L P, He Z Y, Han S, et al. Tribological properties study of N-containing heterocyclic imidazoline derivatives as lubricant additives in water-glycol[J]. Tribology International, 2016, 104: 98-108. ■
- [10] Gutjahr A, Dabringhaus H, Lacmann R. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 158(3): 310-315.
- [11] Lédion J, François B, Vienne J. Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide[J]. Journal Européen d'Hydrologie, 1997, 28(1): 15-35.
- [12] Eaton A D, Clesceri L S, Rice E W, et al. Standard methods for examination of water and wastewater[M]. 21st Edition. Washington D. C.: APHA/AWWA/WPCF, 2005: 188-195.
- [13] 姚允斌, 解涛, 高英敏编. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [14] Chen T, Neville A, Yuan M D. Influence of Mg<sup>2+</sup> on CaCO<sub>3</sub> formation bulk precipitation and surface deposition[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(16): 5318-5327.
- [15] Cheng L, Sturchio N C, Woicik J C, et al. High-resolution structural study of zinc ion incorporation at the calcite cleavage surface[J]. Surface Science, 1998, 415(1/2): L976-L982.
- [16] Schosseler P M, Wehrli B, Schweiger A. Uptake of Cu<sup>2+</sup> by the calcium carbonates vaterite and calcite as studied by continuous wave (CW) and pulse electron paramagnetic resonance[J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1999, 63(13/14): 1955-1967.
- [17] Ladell J, Leroy P. Highlighting of the inhibitor effect of planktonic algae metabolites on calcium carbonate precipitation in natural surface waters[J]. Journal Européen d'Hydrologie, 1997, 28(1): 69-86. ■

(上接第 175 页)