

新型有机离子液体型缓蚀剂用于金属表面的抗蚀-抗菌研究

焦树丽¹, 孙小砚^{1,2}, 贺焜¹, 王文文¹, 张曼¹, 孔娜¹, 王新潮^{1*}

(1. 菏泽学院药学院, 山东 菏泽 274015; 2. 山东圣丰检测科技有限公司, 山东 济南 250300)

摘要:金属在酸、碱、盐等腐蚀性介质中被腐蚀,特别是细菌等微生物极易对金属表面造成污损,其代谢产物将进一步加速金属腐蚀。因此,设计开发一款具有抑菌效果好、缓蚀效率高的有机缓蚀剂具有重要实践价值和科学意义。以对羟基苯甲醛与4-乙酰吡啶为原料,合成了一种具有抑菌作用且能在腐蚀性介质中形成致密保护层的离子液体型有机缓蚀剂,抑菌、防腐实验结果表明,该缓蚀剂能够有效吸附在金属基材上,具有高效防腐、有效杀菌的特点。

关键词:缓蚀剂;防腐;抑菌

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0136-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.023

Research on corrosion resistance and antibacterial properties of new organic ionic liquid corrosion inhibitors on metal surfaces

JIAO Shu-li¹, SUN Xiao-yan^{1,2}, HE Kun¹, WANG Wen-wen¹, ZHANG Man¹, KONG Na¹, WANG Xin-chao^{1*}

(1. College of Pharmacy, Heze University, Heze 274015, China;

2. Shandong Shengfeng Testing Technology Co., Ltd., Jinan 250300, China)

Abstract: Metals are susceptible to corrosion in aggressive media such as acids, alkalis, and salts. Particularly, microorganisms like bacteria readily foul metal surfaces, and their metabolic products can further accelerate the corrosion process. Therefore, designing and developing an organic corrosion inhibitor that exhibits both excellent antibacterial efficacy and high inhibition efficiency holds significant practical value and scientific importance. Using p-hydroxybenzaldehyde and 4-acetylpyridine as starting materials, an ionic liquid-type organic corrosion inhibitor was synthesized. This inhibitor demonstrates antibacterial activity and the capability to form a dense protective layer in corrosive environments. Results from antibacterial and anticorrosion tests indicate that the inhibitor can effectively adsorb onto the metal substrate, exhibiting high-efficiency corrosion protection and effective sterilization.

Key words: corrosion inhibitor; anti-corrosion; bacteriostatic

金属材料在能源、化工、海洋工程等领域的应用日益广泛,然而其在使用过程中普遍面临腐蚀^[1-2]问题,这不仅造成巨大的经济损失,还可能引发安全隐患和环境风险。特别是在酸、碱、盐等侵蚀性介质的环境中,金属的腐蚀速率显著加快,因此开发高效、环保的缓蚀剂成为腐蚀防护领域的研究热点之一^[3-5]。

传统缓蚀剂(如铬酸盐、亚硝酸盐等)虽具有一定的缓蚀效果,但存在毒性强^[6]、抑菌效果差、生物降解性差^[7]等问题,难以满足绿色化学的发展要求。近年来,有机离子液体因其独特的物理化学性能在腐蚀防护领域展现出巨大潜力。尤其是兼有抑菌功能的有机离子液体,其分子结构中的氧、氮、磷、硫等杂原子可以作为其在金属表面吸附的活性位

点,形成一层致密的保护膜,实现“缓蚀-抑菌”双功能协同作用^[8-9]。这种特性在微生物腐蚀^[10]频发的潮湿或水环境中尤为重要,因为微生物代谢会加速金属腐蚀^[11-12],而传统缓蚀剂无法有效抑制这一过程。

本研究拟设计合成一系列新型有机离子液体缓蚀剂。由于含氮杂环的有机分子与硫、磷类有机缓蚀剂分子相比,对生态环境影响更小,从而通过引入季铵盐、吡啶^[13]等活性基团,赋予其缓蚀与抑菌双重功能^[14-15];结合电化学测试、表面分析及微生物抑制实验,探究其在不同腐蚀性环境中的金属防护性能与作用机制,因此,开发有效杀菌、高效防腐、亲水性较优、化学配位较强的季铵盐氮杂环类的有机离子液体型缓蚀剂^[16]具有重要的科研与实际

收稿日期: 2025-08-04; 修回日期: 2026-04-07

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2020QB180); 山东省大学生创新创业训练计划项目(S202410455001)

作者简介: 焦树丽(2003-),女,本科生,1742527434@qq.com; 王新潮(1985-),男,博士,教授,研究方向金属缓蚀剂、有机荧光分子设计合成等,通讯联系人,wx198566@126.com。

应用价值。

1 实验过程

1.1 仪器与试剂

KQ-500DB 型数控超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司),Hei-VAP 型旋转蒸发仪(德国海道夫),JSM-3.5 CF 型扫描电镜(日本 JEOL),CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器)。

对羟基苯甲醛(分析纯,北京伊诺凯科技有限公司),4-乙酰吡啶(分析纯,北京伊诺凯科技有限公司),乙腈(分析纯,北京伊诺凯科技有限公司),四氢呋喃(分析纯,南京诺唯赞生物科技股份有限公司),三乙二醇(分析纯,北京伊诺凯科技有限公司),丙酮(分析纯,南京诺唯赞生物科技股份有限公司),环己烷(分析纯,南京诺唯赞生物科技股份有限公司),溴己烷(分析纯,南京诺唯赞生物科技股份有限公司)。

1.2 合成方法

1.2.1 中间体 M1 的合成

将 1 mmol 对羟基苯甲醛和 2 mmol 的 4-乙酰吡啶加入 50 mL 锥形瓶中,再加入 10 mL 乙醇,搅拌均匀,将 0.36 g 氢氧化钾加入到溶液中,在 200 r/min 转速下搅拌 1 min,混合溶液变成棕色,然后加入 3 mL 质量分数 25% 的浓氨水,密封,300 r/min 转速下搅拌,反应 24 h 后加入冰醋酸调 pH=7,有浅黄色沉淀出现,抽滤,乙腈 75℃ 重结晶,得到白色固体,即 4-[(4,2':6',4"-三联吡啶)-4'-基]苯酚。

1.2.2 中间体 M2 的合成

在三颈烧瓶中加入 30 mL 四氢呋喃(THF)溶

液,取 1 mmol 三乙二醇加入瓶中,取 2.5 mmol PBr_3 缓慢加入到反应液中,室温搅拌 2 h,薄层色谱法(TLC)监测,反应完成后加入 1 mol/L Na_2CO_3 水溶液调 pH 至中性。加入 15 mL 二氯甲烷萃取,抽真空干燥,柱层析(石油醚和乙酸乙酯体积比为 4:1),得到黄色油状产物,即 1,2-双(2-溴乙氧基)乙烷。

1.2.3 中间体 M3 的合成

取 1 mmol 的 1,2-双(2-溴乙氧基)乙烷和 2 mmol 4-[(4,2':6',4"-三联吡啶)-4'-基]苯酚于三颈烧瓶中,加入 50 mL 丙酮以及 2 mL 的 18-冠-6,回流反应 12 h,得到浅黄色固体粉末,即 4'-[(4-{2-[2-(4-(4,2':6',4"-三联吡啶-4'-基)苯氧基)乙氧基]甲氧基苯基)-4,2':6',4"-三联吡啶,甲苯/环己烷(体积比 1:1,20 mL,70℃)重结晶,产率为 75%。

1.2.4 目标缓蚀剂分子 TM 的合成

取 7.2 mmol 的溴己烷和 1.0 mmol 的中间体 M3 加入到 300 mL 的 CH_3CN 中,60℃ 下搅拌 8 h;得到黄色粉末状固体,抽滤,用乙腈/环己烷(体积比 1:4)混合溶液洗 2~3 次(15 mL/次),得到较纯净的目标产物(图 1),即为 1,1',1'',1'''-[2,2'-(氧双(乙烷-2,1-二基氧基))双(4,1-亚苯基)]双[5-(吡啶-4-基)吡啶-6,2,4-三基]四(己-1-鎓)四溴化物,收率:43.2%,产物的熔点为 173.4~175.6℃。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ (ppm): 9.301~9.164(m, Ar-H, 8H), 8.907~8.888(d, $J=7.6$ Hz, Ar-H, 4H), 8.224~8.108(m, Ar-H, 8H), 7.177~7.124(m, Ar-H, 8H), 4.680(s, $-\text{CH}_2$, 12H), 4.111~4.104(d, $J=2.8$ Hz, $-\text{CH}_2$, 8H), 1.969(s,

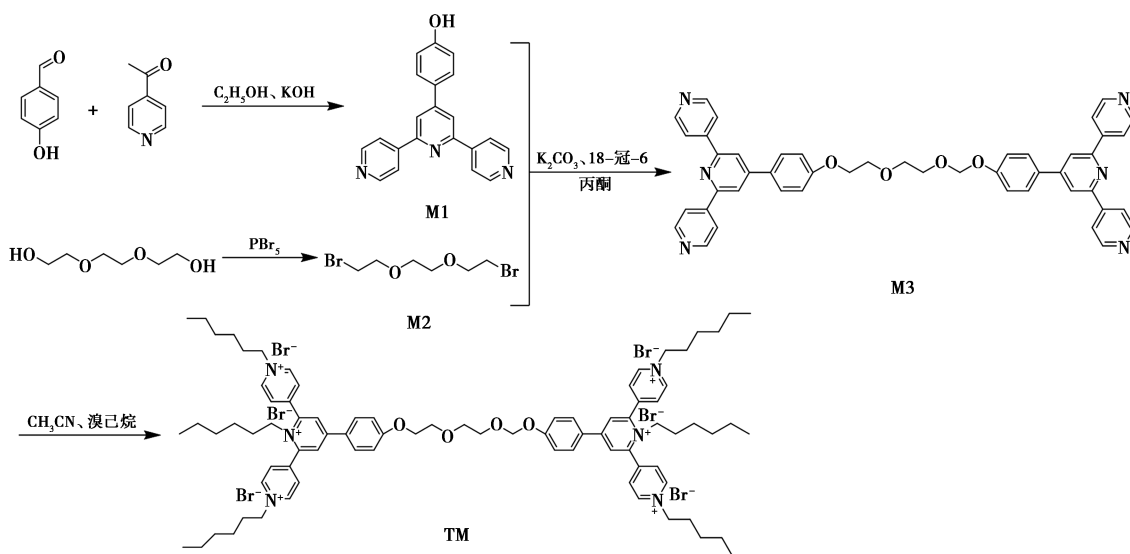


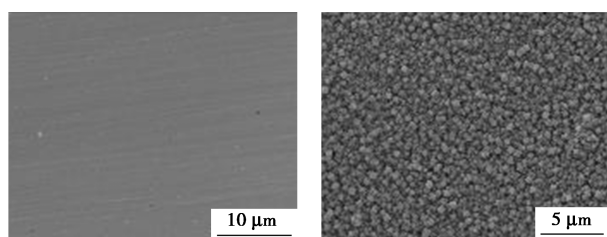
图 1 目标有机离子液体型缓蚀剂分子合成示意图

—CH₂,4H), 1.362~1.023 (m,—CH₂,48H), 0.851 (s,—CH₃,18H)。

2 结果与分析

2.1 目标缓蚀剂分子的吸附性能

首先将表面抛光铜片浸入含目标有机离子液体缓蚀剂分子(8×10^{-6} mol/L 的 DMSO 溶液)溶液中,使之在铜表面发生强烈亲和吸附,经过快速真空干燥后即能形成有机吸附膜。铜样品表面 SEM 图如图 2 所示,表明目标缓蚀剂溶液在铜表面产生的超分子吸附膜具有优异致密性,同时吸附膜呈现出凹凸粗糙性,有利于阻止对金属表面的腐蚀离子进攻与细菌污损。

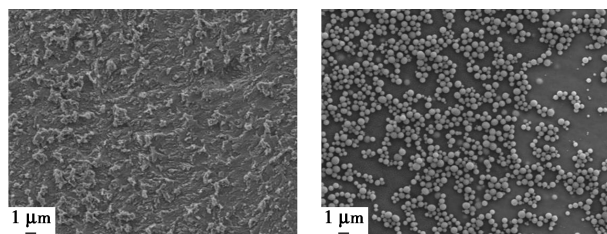


(a) 新鲜抛光铜试样表面 (b) 浸入目标缓蚀剂分子的新鲜抛光铜试样,真空干燥后铜样品表面(缓蚀剂吸附浓度: 8×10^{-6} mol/L, DMSO)

图 2 铜样品表面的 SEM 显微图

2.2 目标缓蚀剂分子的抗蚀性能

进一步研究了抛光铜试片在吸附目标缓蚀剂后,浸泡于质量分数 3.5% NaCl 水溶液中 21 d,并与空白抛光铜试片在相同浓度的 NaCl 水介质中浸泡相同时间后相比较。图 3(a) 表明了空白新鲜抛光铜样品,在 3.5% NaCl 水溶液中腐蚀 21 d,铜表面被严重侵蚀破坏;而从图 3(b) 可以看出,覆盖目标缓蚀剂的抛光铜样品表面,在 3.5% NaCl



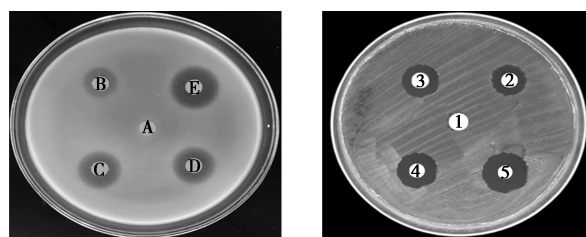
(a) 新型空白抛光铜浸没 NaCl 溶液后的表面 SEM 图像 (b) 覆盖目标缓蚀剂的有机吸附膜的铜在浸泡 NaCl 溶液后的 SEM 图像(缓蚀剂吸附浓度: 8×10^{-6} mol/L, DMSO)

图 3 铜样品在 3.5% NaCl 溶液中浸没 21 d 后的表面 SEM 显微图

水溶液中腐蚀 21 d,铜表面形貌变化微小,表明形成的目标缓蚀剂吸附保护层不易脱落且时间持久,能够充分保护铜不受 NaCl 介质侵蚀破坏。

2.3 目标缓蚀剂分子抑菌试验

采用琼脂孔扩散法检测目标缓蚀剂的抑菌活性^[17]。制备大肠杆菌或金黄色葡萄球菌悬液,将菌悬液加入培养基中搅拌均匀。将目标缓蚀剂分子吸附的滤纸片试样轻轻置于培养液中,37℃ 培养 12 h,检测抑菌圈直径,见图 4 和表 1。可以看到不同浓度含有缓蚀剂的滤纸圆片周围的抑制区直径大小及抑菌程度均表现出差异性,可见,目标缓蚀剂分子对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均具有良好的抑菌效果。



(a) 不同浓度的缓蚀剂滤纸片在金黄色葡萄球菌培养基中的抑菌圈(A:空白) (b) 不同浓度的缓蚀剂滤纸片在大肠杆菌培养基中的抑菌圈(1:空白)

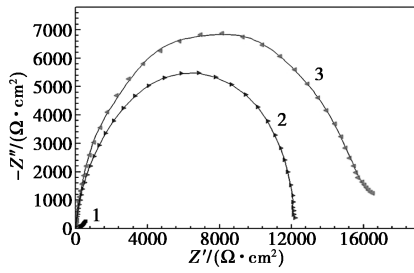
图 4 抑菌圈试验示意图

表 1 不同浓度缓蚀剂在培养基中的抑菌直径

抑菌圈	缓蚀剂浓度/(g·L ⁻¹)	抑菌直径/cm
B	0.2	1.0547±0.0904
C	0.5	1.4667±0.0351
D	1.0	1.5593±0.1646
E	2.0	1.6267±0.1693
2	0.2	1.0635±0.0912
3	0.5	1.4367±0.0353
4	1.0	1.5683±0.1656
5	2.0	1.6377±0.1673

2.4 金属防腐电化学测试

利用电化学分析仪进行测试,试验体系为含有不同浓度目标缓蚀剂分子的 0.5 mol/L 的硫酸溶液,以未添加目标缓蚀剂分子的 0.5 mol/L 的硫酸溶液作为空白对照。先进行开路电位的测试,待开路电位稳定后,进行交流阻抗测试。表明在 0.5 mol/L 硫酸水环境中,目标缓蚀剂分子对金属起到良好的缓蚀作用,其电化学曲线与参数见图 5 与表 2。



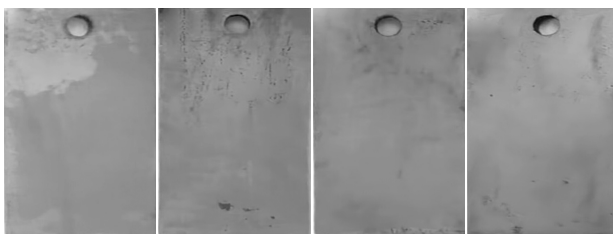
1—空白样;2—10 min;3—15 min

图5 含有0.15 mmol/L有机离子液体型金属缓蚀剂分子在0.5 mol/L的硫酸溶液中对金属铜电极吸附10、15 min后的交流阻抗图

表2 目标缓蚀剂分子吸附在金属电极上后(吸附时间分别为10、15 min),在0.5 mol/L的硫酸溶液中所测试的电化学阻抗参数

目标分子	在金属表面 吸附时间 <i>T</i> /min	电化学阻抗参数									
		$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_f/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{ct}/$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1		Q_2		$W/$ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\eta_z/$ %	$\chi^2(\times 10^4)$
					$C_f/$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_1	$C_{dl}/$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_2			
空白样		1.007	25.70	0.310	51.4	0.57	69.7	0.92	8559	—	3.55
TM	10	2.685	66.20	12.020	15.9	1.00	12.2	0.76	—	97.4	1.73
	15	1.617	128.40	16.315	9.4	1.00	9.5	0.77	—	98.1	4.29

温下干燥。最后将金属样用去离子水和无水乙醇快速洗涤后真空干燥,并测量钢片重量。将处理后的钢片置于腐蚀溶液和添加一定浓度的缓蚀剂的腐蚀溶液中,充分吸附48 h达到吸附平衡。取出打磨并将金属用去离子水和无水乙醇快速洗涤后真空干燥,观察比较金属表面形态,并测量钢片重量。如图6所示,未加缓蚀剂的金属明显腐蚀,而添加了缓蚀剂的金属几乎没有腐蚀,且金属表面产生的腐蚀物随缓蚀剂浓度升高有所减少。



(a) 0 g/L (b) 0.2 g/L (c) 1 g/L (d) 2 g/L

图6 不同浓度目标缓蚀剂作用下金属试样的表面形态

2.6 目标缓蚀剂分子抗蚀-抗菌机制分析

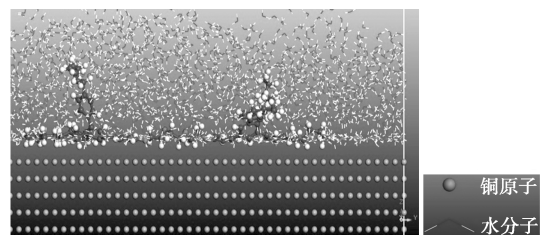
缓蚀剂分子在金属表面的作用机理主要依赖于其含有氧、氮、磷等杂原子的极性基团或具有不饱和 π 键的有机分子,能够在酸、碱、盐等腐蚀性环境中

从图5和表2中我们可以看出,铜在含有0.15 mmol/L的目标缓蚀剂分子溶液中的吸附速度在10 min左右在金属表面就可达到吸附平衡。虽然吸附10 min后的Nyquist曲线阻抗弧相比于吸附15 min略小,其缓蚀效率与吸附15 min非常接近,缓蚀效率可到97%以上,说明有机离子液体型缓蚀剂分子对铜表面吸附快速和高效,吸附层性质良好。

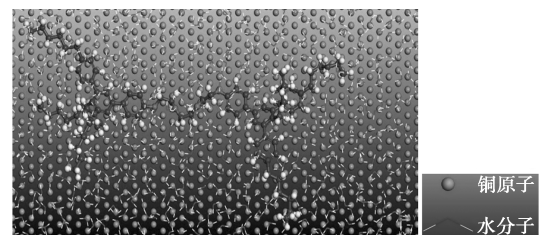
2.5 目标缓蚀剂分子失重试验

为进一步验证目标缓蚀剂的不同金属缓蚀效果,选取金属样品(Q235钢或紫铜)用砂纸打磨,然后将打磨后的金属样用丙酮和乙醇超声处理并在室

有效地吸附于金属表面。如图7所示,利用分子动力学模拟了目标缓蚀剂分子对金属铜表面亲和吸附形成致密有机吸附膜^[18-19]。结果表明在铜原子表面目标缓蚀剂分子能够充分吸附并排斥水对铜的直接接触。由图7上可以看出目标缓蚀剂分子主链中所含氮、氧环片段能够与铜充分络合,牢固吸附在金



(a) 平视图



(b) 俯视图

图7 理论模拟目标分子吸附于金属Cu原子表面后的吸附构型

属表面,有效阻止金属表面与酸碱盐等腐蚀性环境的接触,其支链上抑菌基元又能起到有效抑菌作用,从而实现枝状有机离子液体型金属缓蚀剂的高效缓蚀与抑菌作用。

3 结论

本研究设计的是一种绿色枝状与超支化的季铵盐氮杂环类有机离子液体分子,用于各行业所用金属的防护,其电化学测试、吸附测试、抑菌实验、失重实验等结果表明,该有机液体离子缓蚀剂能够在金属表面产生极强的吸附作用,有效实现金属对微生物和腐蚀环境中侵蚀离子的隔绝,进而实现高效缓蚀与抑菌作用。因此,该有机缓蚀剂分子具有高效缓蚀、有效灭菌的特点。这对设计和构建缓蚀-抑菌双功能缓蚀剂的绿色发展具有重要参考意义。

参考文献

- [1] Ashassi-Sorkhabi H, Moradi-Alavian S, Esrafil D M, *et al.* Hybrid sol-gel coatings based on silanes-amino acids for corrosion protection of AZ91 magnesium alloy: Electrochemical and DFT insights [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 191-202.
- [2] 刘成,雷永林,朱雪梅,等.负载缓蚀剂埃洛石纳米管/含硅聚氨酯复合涂层的防腐性能研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(7): 169-174, 179.
- [3] Zhang Z, Li W, Zhang W, *et al.* Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies of methionine and valine as corrosion inhibitors on carbon steel in phase change materials (PCMs) solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 272: 528-538.
- [4] Khan I, Ibrar A, Abbas N, *et al.* Recent advances in the structural library of functionalized quinazoline and quinazolinone scaffolds: Synthetic approaches and multifarious applications [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, 76: 193-244.
- [5] 张高飞,张威,刘兵,等.妥尔油基胺乙基咪唑啉成环率与缓蚀性能关系研究[J]. *现代化工*, 2025, 45(S1): 176-180.
- [6] Shi Y T, Chen L L, Hou S Y, *et al.* Strengthened adsorption films of double antibiotic medicines skeletons-based dendrimers on copper surface: Molecular dynamics simulation and intensified anti effects of algae, bacteria and corrosion [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656: 130501.
- [7] 马凯军,王萌萌,史振龙,等.温度对原油储罐罐底微生物腐蚀影响规律的研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(6): 1051-1057.
- [8] Zhang B, Li J, Zhao X, *et al.* Biomimetic one step fabrication of manganese stearate superhydrophobic surface as an efficient barrier against marine corrosion and *Chlorella vulgaris*-induced biofouling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 441-451.
- [9] Zhang B, Xu W, Zhu Q, *et al.* Ultrafast one step construction of non-fluorinated superhydrophobic aluminum surfaces with remarkable improvement of corrosion resistance and anti-contamination [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 201-209.
- [10] 史显波,杨春光,严伟,等.管线钢的微生物腐蚀[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39(1): 9-17.
- [11] Farag A A, Ismail A S, Migahed M A. Squid by-product gelatin polymer as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ solution: Experimental, theoretical, and Monte Carlo simulation studies [J]. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2020, 6(1): 16.
- [12] Mandour S H, Abouel-Enein A S, Morsi M R, *et al.* Azo ligand as new corrosion inhibitor for copper metal: Spectral, thermal studies and electrical conductivity of its novel transition metal complexes [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1225: 129159.
- [13] Tong L, Zhang D W, Zhang R J, *et al.* Self-healing and corrosion-sensing coatings based on pH sensitive MOF-capped microcontainers for intelligent corrosion control [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 454: 140335.
- [14] 罗为平,罗雪,石悦婷,等.Q235钢表面的超疏水吸附层形成与缓蚀研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(6): 903-912.
- [15] Amrani Z, Barrahi A, Farag A A, *et al.* Electrochemical, theoretical, and surface characterization of bis-Schiff-based corrosion inhibitors on carbon steel in HCl medium [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 709(1): 136079.
- [16] McGuinness M J. Organic salts of glyceride-cyclic carboxylic acid anhydride adducts as corrosion inhibitors; US 20160311755A1 [P]. 2016-10-27.
- [17] Tang Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids [J]. *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 2019, 23(4): 100759.
- [18] 罗雪,黄海军,罗自萍,等.无患子果皮提取物的纳微米聚集体对钢的高效缓蚀[J]. *化工学报*, 2020, 71(10): 4760-4772.
- [19] 张雨轩,陈翠颖,刘宏伟,等.铝合金霉菌腐蚀研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2021, 41(1): 13-21. ■