

# 咪唑啉及其衍生物的缓蚀作用

赵 昀,熊蓉春,魏 刚

(北京化工大学材料与科学学院,北京 100029)

**摘要:**概述了咪唑啉型缓蚀剂研究的发展和缓蚀剂缓蚀机理研究方法的发展,重点讨论了咪唑啉及其衍生物的结构特点、缓蚀作用的电化学特征、在金属表面的吸附特征、咪唑啉及其衍生物的分子结构与其缓蚀作用的关系,探讨了查明咪唑啉及其衍生物的缓蚀机理对设计新型的缓蚀剂分子,进一步开发高效低毒的缓蚀剂品种的意义。

**关键词:**咪唑啉;缓蚀剂;缓蚀机理

中图分类号:TQ252.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0327-03

## Corrosion inhibition of imidazoline and its derivative

ZHAO Yun, XIONG Rong-chun, WEI Gang

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The development of imidazoline inhibitor and the research methodology of its inhibiting principles is introduced in this paper, with emphasis on its structure feature, inhibiting electrochemistry character, adsorptive character on the metal surface as well as the connection between the molecule structure of imidazoline and its inhibition. The significance of research on the inhibiting principles of imidazoline and its derivative is discussed for further designing new corrosion inhibitor molecules and developing high effective and low poisonous corrosion inhibitors.

**Key words:** imidazoline; corrosion inhibitor; inhibiting mechanism

缓蚀剂是一种有效的防腐产品,其本身也朝着新型、高效、低用量、低毒、环保型的方向发展。咪唑啉类缓蚀剂是含氮五元杂环化合物,其高效低毒的特性使之广泛应用于石油、天然气工业生产<sup>[1]</sup>,对咪唑啉的缓蚀机理和其疏水基碳链长度、亲水基官能团等分子结构的研究有助于进一步开发高效低毒的咪唑啉型缓蚀剂。

## 1 咪唑啉型缓蚀剂研究的发展

咪唑啉作为缓蚀剂,于 1946 年被首次使用,那是一种咪唑啉及其盐的碳氢化合物溶液。作为缓蚀剂 1949 年首次在美国获得专利<sup>[2]</sup>。咪唑啉型两性表面活性剂最早是由 Hans S. Mannheimer 在 20 世纪 50 年代开发的,并用“两性的”来命名<sup>[3]</sup>。用于油田的缓蚀剂多是含氮化合物,如胺类、咪唑啉、酰胺类和季胺盐以及含有硫和磷元素的咪唑啉等。其中以咪唑啉及其衍生物的用量最大,其用量约占缓蚀剂总用量的 90% 左右<sup>[4]</sup>。

自 20 世纪 70 年代以来,随着深层含 CO<sub>2</sub> 油气层的开发,回注 CO<sub>2</sub> 提高原油采收率的技术(EOR 技术)使 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 带入原油的采集系统,CO<sub>2</sub> 溶于

水中形成的碳酸虽然是弱酸,但在相同 pH 值下其对钢铁的腐蚀比盐酸还严重<sup>[5]</sup>。H<sub>2</sub>S 会对采油设备产生腐蚀破坏。水中含有 H<sub>2</sub>S 不仅加速碳钢的腐蚀速度,引起局部腐蚀,而且 H<sub>2</sub>S 还会使氢向钢内扩散速度增加 10~20 倍,引起钢材氢鼓泡、氢脆及硫化物应力腐蚀破裂<sup>[6]</sup>。国内外的油田现场应用经验表明,加注缓蚀剂能大大延长油管的使用寿命。所以研究咪唑啉的缓蚀作用和机理越来越引起人们的重视。关于咪唑啉在钢铁表面的缓蚀机理研究,国内外学者已进行了许多工作,从早期的吸附类型判别、吸附模型建立到近期的官能团作用机理、形成膜厚度、膜的稳定性等都有所涉足<sup>[7]</sup>。本文就咪唑啉及其衍生物在不同腐蚀介质环境中的构效关系、缓蚀机理、吸附特征的研究进展进行了介绍。

### 1.1 缓蚀剂缓蚀机理研究方法的发展

实验室中评价缓蚀剂和进行缓蚀机理研究的方法主要有重量法,电化学法以及一些新出现的方法<sup>[8]</sup>,例如光电化学法、恒电位-恒电流法、谐波析法、穆尔斯堡谱法、Mott-Schottky 图法、斩波器法、电化学发射(EES)、电化学频率调制技术以及电子自旋共振技术(ESR)。缓蚀剂现场性能监测则主要采

收稿日期:2006-02-23;修回日期:2006-03-26

基金项目:“十五”国家科技攻关计划项目(2002BA313B05)

作者简介:赵昀(1980-),男,硕士生;魏刚(1944-),男,教授,从事材料学及水处理等教学科研工作,通讯联系人,010-64428897。

用表观检查、挂片、电阻探针、性极化探针、氢传感器、化学分析和离子选择性探针以及无损检测方法。

## 1.2 咪唑啉及其衍生物的结构特点

咪唑啉类缓蚀剂一般由 3 部分组成,如图 1 所示。具有 1 个含氮五元杂环,杂环上与 N 成键的含有具有不同活性基团(如酰胺官能团,胺基官能团,羟基等)的亲水支链  $R_1$  和含有不同碳链的烷基憎水支链  $R_2$ 。憎水支链除对其溶解性产生影响外,还能在远离金属表面形成一种有效的疏水层,不仅对电极表面起到一定外围屏蔽作用,而且能阻碍参与腐蚀反应物在腐蚀界面的迁移。亲水支链除可有效提高化合物溶解性外,往往还可同金属的表面形成配位化合而发生化学吸附,从而对化合物的缓蚀性能起到增强作用<sup>[7]</sup>。因而研究化合物分子的构效关系,寻求不同腐蚀介质下构效具佳的新型缓蚀剂分子是非常有意义的。

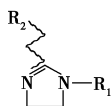


图 1 咪唑啉类缓蚀剂

## 2 咪唑啉及其衍生物缓蚀作用的电化学特征

### 2.1 CO<sub>2</sub> 腐蚀介质

极化曲线法是对咪唑啉及其衍生物的电化学机理研究的常用方法<sup>[9]</sup>。缓蚀剂咪唑啉在较大程度上抑制腐蚀的阳极溶解过程,同时还抑制阴极去极化过程,属于阳极为主的缓蚀剂。从极化曲线看,添加缓蚀剂以后,  $E_{corr}$  正移,为典型的活性溶解反应。与空白试验相比,在线性极化区之后,塔菲尔斜率下降并出现一个“脱附区”。可以认为咪唑啉是一种典型的吸附型缓蚀剂,它可以在金属表面形成单分子吸附膜。

### 2.2 H<sub>2</sub>S 腐蚀介质

杨怀玉等<sup>[10]</sup>研究了 14 种咪唑啉化合物在 H<sub>2</sub>S 水溶液中不同添加浓度下体系腐蚀电位的变化,发现所有化合物在较低添加浓度下,咪唑啉化合物对腐蚀反应的阴极过程具有明显的抑制作用,为阴极负催化型缓蚀剂。然而随浓度的进一步增加,除 ETI、EPI、EOBI 外,其他 11 种化合物的缓蚀作用类型逐渐由阴极型向阳极型缓蚀剂转变。而 ETI、EPI、EOBI 3 种化合物,随其添加浓度的增加,在较大浓度范围内,体系的腐蚀电位发生负移,证明该类化合物的缓蚀效果主要来自于对腐蚀过程阴极反应的

阻滞作用。

## 3 咪唑啉及其衍生物在金属表面的吸附特征

### 3.1 CO<sub>2</sub> 腐蚀介质

根据化学吸附成膜理论,缓蚀剂分子与金属发生化学吸附并在金属表面形成致密的薄膜,以隔离腐蚀介质,保护金属。王大喜<sup>[11]</sup>用量子化学计算研究这种单个分子与铁原子的化学吸附作用能和配位键的强度来考察薄膜的牢固程度,推测其缓蚀性能。发现咪唑啉型缓蚀剂的化学吸附确实由 N 原子与 Fe 原子相互作用产生。美国 Baker Petrolite 公司<sup>[12]</sup>利用此类方法对含 CO<sub>2</sub> 腐蚀溶液中的各种咪唑啉缓蚀剂在氧化铁表面的吸脱附模型进行了计算研究,得出了咪唑啉缓蚀剂在氧化铁表面所形成的双胶束层分子吸附模型,这种模型观察的是分子间距为 10~1 000 nm 范围内的分子作用力,咪唑啉在氧化铁表面的吸附方向性在 23.2°和 53.2°之间变化,它在 102.8 nm 的距离内与相邻 Fe<sup>2+</sup> 结合。

### 3.2 H<sub>2</sub>S 腐蚀介质

在 H<sub>2</sub>S 的水溶液中,咪唑啉衍生物的五元环中含有 2 个 N 原子为中心的极性基团,有很强的供电子能力,容易分别与 2 个 Fe 原子的空 d 轨道形成配位键而产生吸附。由于 Fe 的配位数一般为 6,而咪唑啉只能提供四配位体,不能满足形成高分子聚合膜的要求,但是 HS<sup>-</sup> 在铁表面具有较强的吸附能力,它也参与配位,从而满足 Fe 的配位要求,形成稳定的聚合膜。当吸附稳定后,该五元环应该近似平行于金属表面,五元环和长支链能够在靠近金属表面的空间形成较大的立体结构位阻,阻止腐蚀介质与金属基材的直接接触,同时提高腐蚀反应的活化能,从而抑制腐蚀反应<sup>[13]</sup>。

## 4 咪唑啉及其衍生物的分子结构与其缓蚀作用的关系

### 4.1 疏水基碳链长度的影响

#### 4.1.1 CO<sub>2</sub> 腐蚀介质

在缓蚀剂分子结构中,疏水基碳链长度是影响其缓蚀性能的主要因素之一,碳链长度决定着缓蚀剂分子对金属表面的覆盖面积。V. Jovancicevic<sup>[14]</sup>利用线性极化电阻(LPR)法和旋转圆盘电极(RCE)法对 C<sub>12</sub>~C<sub>20</sub> 各种直链烷基疏水基咪唑啉在 CO<sub>2</sub> 盐溶液中的缓蚀性能研究后发现,在 C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub> 的各种直链烷基疏水基中,C<sub>18</sub>咪唑啉的缓蚀性能最好。当疏水基烷基碳链长度低于 12 时咪唑啉已无明显的缓

蚀性。

#### 4.1.2 H<sub>2</sub>S 腐蚀介质

杨怀玉等<sup>[15]</sup>认为,固定咪唑啉环和亲水基团不变,发现在相同添加浓度下,当憎水支链中碳原子数为7时咪唑啉化合物具有最好的缓蚀性能;其次是碳原子数为17时,化合物也表现出较好的缓蚀结果,但与7个碳原子的EOI化合物相比,同样浓度下其缓蚀性能要逊色不少。原因是烷基基团在缓蚀过程中主要对金属表面起到疏水和屏蔽作用,使水分子不易接近到达金属表面,从而降低金属的腐蚀,但随化合物分子中憎水支链碳原子增加,其水溶性明显降低,限制其缓蚀性的发挥。

### 4.2 亲水基官能团的影响

#### 4.2.1 CO<sub>2</sub> 腐蚀介质

关于咪唑啉缓蚀剂的亲水基团中的碳链长度的影响,Suzuki<sup>[16]</sup>认为,在疏水基碳链为11的各种烷基咪唑啉中,亲水基链长为2时的临界浓度达最低,随着链长增加,临界浓度增加。亲水基链上胺基取代基的作用不容忽视。目前广泛使用的咪唑啉硫脲衍生物的缓蚀效率很高,是由于在缓蚀剂分子与金属表面较近时,咪唑啉上1、2、3位原子间的 $\pi$ 键和亲水基侧链末端硫脲基的大 $\pi$ 键电子不仅可进入Fe的3d空轨道,而且反 $\pi$ 轨道( $\pi^*$ )可接受Fe的3d轨道中的电子形成反馈键,与金属产生多中心化学吸附。

#### 4.2.2 H<sub>2</sub>S 腐蚀介质

当亲水链中含有2个氨基乙撑基团时,在咪唑啉环和其他支链结构不变情况下,化合物的缓蚀性能最好。原因是亲水链中氨基乙撑基团的增加,一方面有效提高了化合物在H<sub>2</sub>S溶液中的溶解性,另一方面由于分子中氨基数目的增加和亲水支链的柔韧性,氨基中的氮原子所具有的孤电子对,通过分子的扭曲可与钢铁的表面发生吸附,从而达到提高化合物缓蚀性能的效果<sup>[15]</sup>。

### 参考文献

- [1] 魏刚,周庆,熊蓉春,等.水处理中的绿色化学与绿色技术[J].现代化工,2002,22(12):43.
- [2] Blair C M, Groves Jr W, Gross W F, et al. Processes for Preventing Corrosion and Corrosion Inhibitors: US, 2466517[P]. 1949-04-05.
- [3] 方云.两性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版社,2001,242.
- [4] 刘鹤霞,郑家葵.气田气井缓蚀剂研究[J].四川化工与腐蚀控制,2003,6(2):24-26.
- [5] Malik H. Corrosion inhibition by N-Coco-amine-2-propionic acid on mild steel in CO<sub>2</sub> saturated 5 percent NaCl at pH 6.5[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1999, 46(6): 434-438.
- [6] 张颖,郑家葵.碳钢在H<sub>2</sub>S盐水体系中的腐蚀及保护[J].材料保护,1999,32(3):32-34.
- [7] 魏刚,熊蓉春.咪唑啉及其衍生物[A]//水处理化学品手册[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [8] 朱镭,于萍,罗运柏.咪唑啉缓蚀剂的研究与应用进展[J].腐蚀与防护,2003,36(12):4-7.
- [9] 苏俊华,张学元,王凤平,等.饱和CO<sub>2</sub>的高矿化度溶液中咪唑啉缓蚀机理的研究[J].材料保护,1999,32(5):32.
- [10] 杨怀玉,陈家坚,曹楚南,等.H<sub>2</sub>S水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究:Ⅷ.H<sub>2</sub>S溶液中咪唑啉衍生物对碳钢腐蚀电极过程的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2002,22(6):321-325.
- [11] 王大喜,肖鹤鸣.取代基咪唑啉与铁原子化学吸附作用能的量子化学计算[J].分子科学学报,2000,16(2):102-105.
- [12] Ramachandran S, et al. Molecular modeling of the inhibition of mild steel CO<sub>2</sub> corrosion by imidazolines[J]. NACE Corrosion, 1998, 17.
- [13] 颜红侠,张秋禹,张军平,等.咪唑啉衍生物在含H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>油气井环境中的缓蚀行为研究[J].石油与天然气化工,2002,31(6):319-322.
- [14] Jovancevic V, et al. Inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors[J]. NACE Corrosion, 1999, 55(5): 449-455.
- [15] 杨怀玉,陈家坚,曹楚南,等.H<sub>2</sub>S水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究:Ⅵ.H<sub>2</sub>S溶液中咪唑啉衍生物分子结构与其缓蚀性能的关系[J].中国腐蚀与防护学报,2002,22(3):148-152.
- [16] Suzuki K. The study of inhibitor for sour gas service[J]. NACE Corrosion, 1982, 7: 384-389. ■

## 欧盟对我国塑料袋反倾销的裁决失当

就欧盟对华塑料袋反倾销案一事,商务部新闻发言人崇泉2006年7月20日就欧盟对华塑料袋反倾销案一事发表谈话。他说,欧盟于2005年6月30日对我输欧塑料袋发起反倾销调查,中国涉案企业上千家,107家企业积极参与应诉。中方注意到欧方在日前的终裁披露中对本案的替代国、抽样企业市场经济待遇等问题做出了慎重考虑和处理。但是,欧方未做任何审查就否决了97家未抽样企业的市场经济待遇和分别裁决待遇,且没有做

出任何合理解释,中方认为,这违反了WTO《反倾销协议》的有关规定。

崇泉指出,塑料袋产品是中国大宗出口商品之一,涉及众多人口的就业问题。中方希望欧方从中欧经贸关系发展的大局和共同利益出发,综合考虑中国塑料袋企业的实际情况和欧盟内部生产商与进口商、零售商及消费者的利益,依法慎重处理此案。