

文章编号:1006-3471(2003)03-0308-06

多单元气相缓蚀剂的合成, 气相缓蚀能力及电化学研究

张大全*,高立新,周国定

(上海电力学院 环境工程系,国家电力公司热力设备腐蚀与防护重点实验室,上海 200090)

摘要: 以吗啉、甲醛和环己胺作原料,合成 N,N-二(4-吗啉甲基)-环己胺(BMMCH),应用红外光谱和氢核磁共振谱表征其结构,并由气相防锈甄别实验和气相防锈能力试验考察其气相防锈性能;采用密闭空间挥发减量实验,比较其气化挥发能力。结果表明,BMMCH对碳钢具有较好的防锈效果;其挥发能力较亚硝酸二环己胺弱。另通过碳钢在模拟大气腐蚀水中的极化曲线测试,发现BMMCH的存在导致碳钢电极的腐蚀电位负移,对阴极过程能起抑制作用,同时降低了阳极钝化区的电流密度。电化学阻抗谱研究表明,BMMCH对碳钢具有较好成膜稳定性。

关键词: 气相缓蚀剂;吗啉衍生物;Mannich反应;挥发能力实验;电化学极化曲线

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

气相缓蚀剂(Vapor Phase Inhibitor)是一类使用时不与金属直接接触,于常温下通过自身挥发到达金属表面而起作用的防锈化学品,吗啉是蒸气冷凝系统最早采用的气相缓蚀剂之一。但对单纯的离子吸附型缓蚀剂和极化吸附型缓蚀剂,两者在混合去极化或氧去极化的条件下对金属的腐蚀都不能起很好的保护作用,原因是该吸附缓蚀剂的粒子间斥力占主要作用,其于腐蚀金属表面的覆盖度较低^[1]。这问题通常采用不同种类的缓蚀剂复配加以解决,可是不同的缓蚀剂分子之间既有协同作用又有拮抗作用,较难掌握。本文以吗啉、甲醛和环己胺为原料,通过亚甲基化将2个吗啉单元和1个环己胺单元连接起来,合成N,N-二(4-吗啉甲基)-环己胺(BMMCH),目的是通过分子内不同极性基团的协同作用,提高气相缓蚀剂在金属表面的覆盖度,增强其气相缓蚀能力。采用红外光谱和氢核磁共振谱对合成产物的结构进行了表征,通过气相防锈甄别和气相防锈能力试验对该缓蚀剂的气相缓蚀性能进行评价,采用密闭空间挥发减量实验考察了其气相挥发能力。此外,还以模拟大气腐蚀水作支持电解质研究BMMCH对金属电极极化行为的影响。

收稿日期:2002-11-12,修订日期:2003-03-18

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 65700719, E-mail: zhdq@public9.sta.net.cn

上海市自然科学基金(01ZF14030),上海市教委重点培育学科项目资助

1 合成

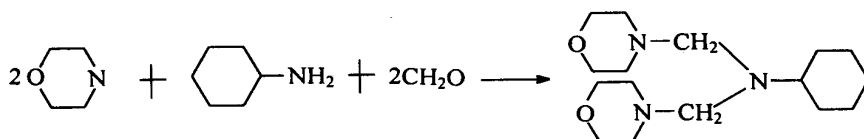
1.1 检测仪器与合成试剂

检测仪器:X4型显微熔点测定仪,FT-IR470红外光谱仪(Nicolet公司),DMX500核磁共振仪(BRUKER公司).

实验所用试剂均为化学纯.

1.2 合成方法

取87 g吗啉和50 g环己胺置于三口烧瓶中,混合搅拌30 min,滴加90 g的36%甲醛溶液,继续搅拌加热反应4 h,过滤,水洗涤,得白色固体.用乙醇重结晶,即得产物(BMMCH)白色晶体,熔点76~78,收率95%,反应式如下:



1.3 合成物表征

产物结构由红外光谱和氢核磁共振谱表征,结果如下:

IR: max (KBr, cm^{-1}): 2 800~3 000 (C-H), 1 454 (C-H), 1 254 (C-N), 1 159 (C—O—C).

$^1\text{H-NMR}$, $_{\text{H}}$ ($\times 10^{-6}$ /CDCl₃/Me₄Si): 1.1 (10 H, 5 \times CH₂), 1.4 (1 H, NCH), 5~2.1 (12 H, 6 \times NCH₂), 3.2~3.5 (8 H, 4 \times OCH₂)

2 气相防锈能力

2.1 气相防锈甄别试验

气相防锈甄别试验乃是检查缓蚀剂在高温、高湿条件下对不同金属的不接触防护能力,方法如下:

将盛有1 g BMMCH气相缓蚀剂的称量瓶置于锥形瓶中,分别挂入50 mm \times 25 mm \times 2 mm的Q235钢,黄铜和铝试片,在50 烘箱中恒温饱和2 h.然后注入15 ml的蒸馏水,置于恒温箱中保温50,每日加热8 h,每24 h为一周期,共进行7周期试验,每日观察1次,记录锈蚀最早出现时间.试验结束后用橡皮擦去试片表面的腐蚀产物,称重,计算腐蚀率,结果如表1所列:

表1 气相防锈甄别实验结果

Tab. 1 Result of volatile corrosion inhibition sieve test

Specimens	Time for rust appear/ h	Corrosion rate/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
Q235 carbon steel	—	2.78
H62 brass	8	2.79
Aluminum	8	1115.08

表 1 给出:挂片经历 8 h 后,黄铜试片变黑,铝试片失去光泽,而碳钢试片无变化.至试验结束,黄铜试片大部分变黑,铝试片失去光泽,变得粗糙,而碳钢试片仍旧表面光洁,无变化.由此可见 BMMCH 对钢铁有很好的气相缓蚀能力,但对黄铜、铝等有色金属却有一定侵蚀作用.

2.2 气相防锈能力试验

气相防锈能力试验是在模拟常温、凝露的条件下,评价气相缓蚀剂在规定时间内的气相防锈能力.方法如下:将打磨好的碳钢试片凹面压入 9 号橡皮塞内,其试验面露出橡皮塞的高度不超过 3 mm,压装后的试片试验面用无水乙醇脱脂,热风吹干,装置如图 1 所示.图中,1000 mL 的广口瓶内盛有 35 % 的甘油水溶液 10 mL,调整相对湿度为 90 %,另于 $\varnothing 40 \pm 2$ mm 的器皿中均匀撒布 0.5 g 的 BMMCH 气相缓蚀剂;整个试验装置恒温于 20 ± 2 ,20 h 后向铝管内注满 2.0 ± 0.5 的冰水,再于 20 ± 2 下保持 3 h 倒出,用浸有无水乙醇的脱脂棉擦洗试样,吹干后立即检查试片表面有无锈蚀.以上试验结束后,经检测:碳钢试片表面无锈点,表明 BMMCH 对碳钢有较好的气相缓蚀能力.

2.3 密闭空间挥发减量试验

气相缓蚀剂挥发减量试验大多是使用密闭空间或半密闭空间,并保持一定的饱和蒸汽压,以确保在给定温度条件下该空间含有一定浓度的气相缓蚀剂,能够吸附到金属表面而起防锈作用.一般说来,蒸汽压大的气相缓蚀剂能够快速挥发吸附在金属表面从而抑制先期腐蚀.而蒸汽压小的气相缓蚀剂则具有持久的防锈效果.但通常气相缓蚀剂的蒸汽压都很小(常温下 $0.133 \sim 0.013$ Pa)^[3],使用一般的仪器不易测量,且其测试方法文献记载又各不相同^[2].本文应用挥发减量试验间接比较 BMMCH 气相缓蚀剂和亚硝酸二环己胺(DICHAN)的气化性能.

试验方法:称取 0.5 g BMMCH 置于 $\varnothing 5$ cm 表面皿中,均匀铺开,于 50 °C 烘箱中连续加热 72 h,每 24 h 称量一次,计算失重率,实验结果见图 2.图中同时给出亚硝酸二环己胺(DICHAN)的挥发失重率.

DICHAN 是蒸汽压中等强度的气相缓蚀剂^[3],图 2 表明 BMMCH 的挥发失重率小于亚硝酸二环己胺的,可见 BMMCH 应属饱和蒸汽压较小的气相缓蚀剂,更有利于金属的长期封存.

2.4 极化曲线测试

大气腐蚀是最为常见的腐蚀形式,其本质也是电

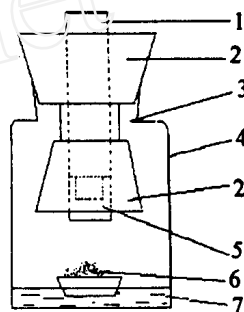


图 1 气相缓蚀剂缓蚀能力试验装置

Fig. 1 Scheme of volatile corrosion inhibition ability test for the vapor phase inhibitor

- 1) aluminum tube
- 2) rubber plug
- 3) rubber tube
- 4) jar
- 5) specimen
- 6) vapor phase inhibitor
- 7) glycerol solution

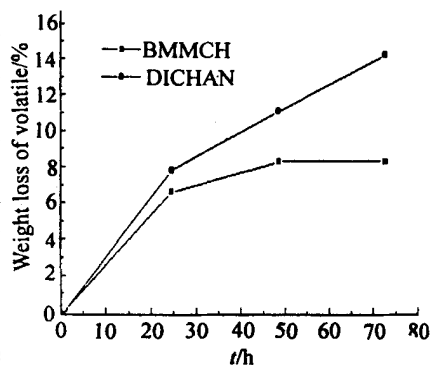


图 2 BMMCH 密闭空间挥发减量(失重率)随时间变化

Fig. 2 Variation of volatile weight-loss ratio as time in closed space

化学过程^[4,5]. 本文采用 ASTM 模拟大气腐蚀水(0.1 g/L NaCl, 0.1 g/L NaHCO₃, 0.1 g/L Na₂SO₄)作支持电解质,研究了BMMCH对碳钢电极极化行为的影响. 结果见图3.

如图3(碳钢极化曲线)所见,当模拟电解液中加入BMMCH后,碳钢电极的自腐蚀电位便相对负移,其阴极极化电流在很大的范围内被抑制,相应的缓蚀机理属于阴极极化型气相缓蚀剂. 另一方面,碳钢电极的阳极极化曲线分别出现了Tafel活性溶解区,活化-钝化过渡区和钝化区,但因BMMCH的加入而降低了其钝化区电流密度. 一般认为,有机胺可通过N原子上孤对电子的化学吸附以及季铵盐正离子的物理吸附而起缓蚀作用^[6],挥发到金属表面的BMMCH会因水解形成多个季铵盐正离子吸附中心,增强了在电极阴极区的吸附能力,加上它具有较大的分子体积,从而增强了阴极过程的抑制作用. 同时分子内氧和氮等杂原子上的孤对电子也能和钝化的金属表面键合,导致钝化区的腐蚀电流密度降低,从而显示出较好的保护性能.

2.5 气相缓蚀剂成膜稳定性

气相缓蚀剂在金属表面的吸附能力和吸附成膜的稳定性是决定气相缓蚀性能的关键因素. 本文应用电化学阻抗法研究了BMMCH气相缓蚀剂在薄层电解质液存在下的成膜过程和缓蚀行为. 实验方法如下:把碳钢叠片电极在一定温度下放入含有气相缓蚀剂的烧杯中进行预膜,经一定时间之后,用一张饱含大气腐蚀水的滤纸覆盖预膜电极,考察预膜电极的电化学阻抗随浸润时间的变化. 图4分别示出DICHAN预膜电极和BMMCH气相缓蚀剂预膜电极的电化学阻抗随时间的变化.

从图4即可看出,随着薄层大气腐蚀水浸润时间的延长,其Bode相位角极值降低,并移向低频区. 这表明气相缓蚀剂在金属表面形成保护膜是不稳定的,在侵蚀性的作用下会逐渐被破坏. 据此,则气相缓蚀剂宜在气密性的系统中使用,确保系统内有足够浓度的气相缓蚀剂以补膜. 图4同时表明,随着浸润时间的延长,在同一浸润时间内,BMMCH预膜的电极阻抗相位角极值大于DICHAN电极的阻抗. 薄层大气腐蚀水浸润过程中,空白的碳钢电极经10 min后表面就出现肉眼可见的锈点. 而DICHAN预膜的电极则经30 min才出现锈蚀,而BMMCH气相缓蚀剂预膜电极须经45 min才出现蚀点. 随着浸润时间的延长,BMMCH气相缓蚀剂预膜电极相位角极值移向低频,这表明该气相缓蚀剂的在电极表面成膜的稳定较好,较之DICHAN,前者具有长效的气相缓蚀能力,比较适合于金属制品的长期封存.

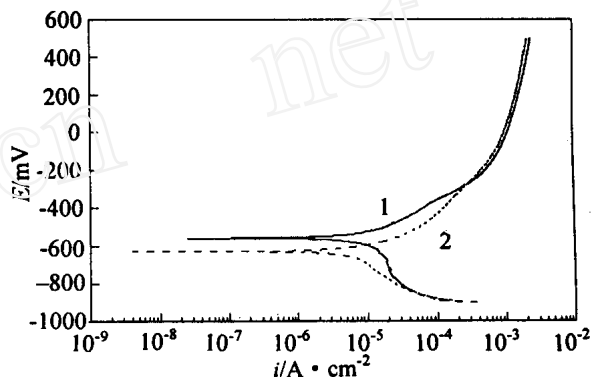


图3 模拟大气腐蚀水中碳钢电极的电化学极化曲线
1)空白, 2)5 mg/L BMMCH

Fig. 3 The potentiodynamic polarization curves for carbon steel electrode in ASTM simulated atmospheric corrosion water
concentration of BMMCH: 1) blank, 2) 5 mg/L

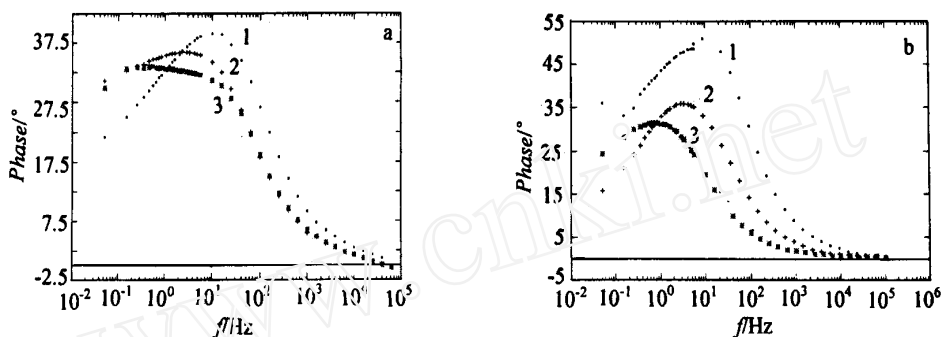


图 4 DICHAN(a)和 BMMCH(b) 预膜的碳钢电极电化学阻抗 Bode 图

Fig. 4 Bode plots of the carbon steel electrode pre-filmed by DICHAN

(a) and by BMMCH(b), under thin electrolyte layer, immersion time/h: 1) 0, 2) 24, 3) 48

3 结 论

1) N,N-二(4-吗啉甲基)-环己胺对钢铁具有优异的气相缓蚀能力.

2) 电化学极化曲线研究表明: N,N-二(4-吗啉甲基)-环己胺是阴极保护型气相缓蚀剂, 分子内不同极性基团具有明显的协同缓蚀作用.

Synthesis of Polyunit Vapor Phase Inhibitor and its Volatile Corrosion Inhibition Performance

ZHANG Da-quan^{*}, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding

(Key Lab for Corrosion and Protection of State Power Corporation, Department of environment engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: A Mannich Base derivative (BMMCH), containing two morpholinum moieties and one cyclohexylammonium moiety, was synthesized through aminomethyl reaction. Its configuration was verified by IR and $^1\text{H-NMR}$. Its volatile rustproofing effect was appraised by volatile rustproofing sieve test and vapor inhabitability test. The result shows that BMMCH has good protection effect for carbon steel. BMMCH has lower volatility compared with dicyclohexylammonium nitrite (DICHAN) via closed space volatile weight-loss test. The inhibition mechanism was studied by potentiodynamic polarization electrochemistry technique in ASTM simulated atmospheric water. The corrosion potential of carbon steel electrode shifted to a negative direction when BMMCH was joined in. It had suppressed the cathodic reaction and decreased the current density of anodic passive area.

Key words: Vapor phase inhibitor, Morpholine derivative, Mannich reaction, Volatility

test, Electrochemistry polarization curve

References:

- [1] Tomashov N D. Corrosion and Protection of Steel[M]. Translated by Xu JD, et al. Beijing: National Railway Press, 1987. 105.
- [2] NACE. Basis on Corrosion and Protection Technology[M]. Translated by Zhu R Z, et al. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1987. 225.
- [3] Zhou J S. Rust-proof Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988, 132.
- [4] Kinner W. A new method for quantitative evaluation of volatile corrosion inhibitors[J]. Corrosion Science. 1993, 35(5): 14 914 ~ 14 917.
- [5] Rozenfield I L. Atmospheric Corrosion of Metals[M]. Houston: NACE, 1972, 231.
- [6] Saurbier K, Mendorf V, Schultze J W, et al. Toluyanine as an inhibitor for atmospheric corrosion[J]. Corrosion science, 1992, 33(9): 1 351 ~ 1 369.