环境友好型含辣椒素缔合物的缓蚀性能评价

饶兴兴，王璇，王言建，夏树伟，于良民

（中国海洋大学，山东 青岛 266100）

摘　要：目的 合成一种新型的环境友好型缓蚀剂，并研究缓蚀剂对 Q235 低碳钢在 1 mol/L 盐酸溶液（25 ℃）中的缓蚀性能。**方法** 将 AM（丙烯酰胺）、MAA（甲基丙烯酸）、AMPS（2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸）、AMHB（3-(丙烯酰胺基甲基)-2-羟基苯甲酰胺）和 SMA（甲基丙烯酸十八酯）按照一定配比，通过加热搅拌合成出一种新型含有辣椒素衍生单体的疏水缔合物 PAMAAS。利用失重法、电化学方法、表面分析手段以及理论计算评估 PAMAAS 的缓蚀效率。**结果** PAMAAS 对低碳钢具有优异的缓蚀性能，当质量浓度为 2 g/L 时，失重缓蚀效率最高能达到 92.56%。单体对照的失重实验结果表明，聚合物的缓蚀效率高于单体的缓蚀效率。电化学实验测试表明，当缓蚀剂质量浓度为 2 g/L 时，缓蚀效率可以达到 92%左右。通过交流阻抗测试分析以及接触角测试可知，PAMAAS 缓蚀剂在碳钢表面形成了一层高疏水性（141.2°）的吸附膜。扫描电镜和激光共聚焦显微镜发现，在有缓蚀剂存在下，碳钢表面得到了非常好的保护。通过吸附模型的拟合分析得知，缓蚀剂 PAMAAS 是以化学吸附为主的混合吸附方式吸附在低碳钢表面，并且其吸附模型遵循 Langmuir 吸附等温线，其拟合回归系数达到 0.9999。对聚合物单体的量子化学计算表明，聚合物的缓蚀性能要优于单体的缓蚀性能，这与单体对照的失重实验结果相一致。**结论** PAMAAS 是一种高效环保的混合抑制型缓蚀剂。

关键词： 缓蚀剂；环境友好；吸附；电化学；表面分析；聚合物

中图分类号： TG174.42　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3660(2020)11-0252-10

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.029

Corrosion Inhibition Evaluation of Environmentally Friendly Capsaicin-containing Associations

RAO Xing-xing, WANG Xuan, WANG Yan-jian, XIA Shu-wei, YU Liang-min

(Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: The work aims to synthesize a new type of environmentally friendly corrosion inhibitor, and study the corrosion inhibition performance of corrosion inhibitor on Q235 mild steel in 1 mol/L hydrochloric acid solution at 25 ℃. AM (acrylamide), MAA (methacrylic acid), AMPS (2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid), AMHB (3-(acrylamidomethyl)-2-hydroxybenzamide)) and SMA (octadecyl methacrylate) were heated and stirred to synthesize a new type of hydrophobic

收稿日期： 2019-12-17；**修订日期：** 2020-10-24

Received: 2019-12-17; **Revised:** 2020-10-24

基金项目： 国家自然科学基金委员会-山东省人民政府联合基金（U1706225）；中央高校基本科研业务费专项资金（201762029）

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China-People's Government of Shandong Province (U1706225), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (201762029)

作者简介： 饶兴兴（1992—），男，硕士研究生，主要研究方向为腐蚀与防护技术。

Biography: RAO Xing-xing (1992—), Male, Master, Research focus: corrosion and protection technology.

通讯作者： 夏树伟（1969—），女，博士，教授，主要研究方向为界面化学。邮箱：shuweixia@ouc.edu.cn

Corresponding author: XIA Shu-wei (1969—), Female, Doctor, Professor, Research focus: interface chemistry. E-mail: shuweixia@ouc.edu.cn

引文格式： 饶兴兴，王璇，王言建，等. 环境友好型含辣椒素缔合物的缓蚀性能评价[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 252-261.

RAO Xing-xing, WANG Xuan, WANG Yan-jian, et al. Corrosion inhibition evaluation of environmentally friendly capsaicin-containing associations[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 252-261.

association complex containing capsaicin-derived monomer PAMAAS according to a certain ratio. The weight loss experiment, electrochemical method, surface analysis method and theoretical calculation were used to evaluate the corrosion inhibition efficiency of PAMAAS. PAMAAS had excellent corrosion inhibition performance on mild steels. When the mass concentration was 2 g/L, the weight loss inhibition efficiency reached 92.56%. The weight loss experiment results of monomer control showed that the efficiency of polymer was higher than that of the monomer. Electrochemical experiments showed that when the inhibitor mass concentration was 2 g/L, the corrosion inhibition efficiency reached about 92%. According to the analysis of electrochemical impedance spectroscopy test and contact angle test, PAMAAS corrosion inhibitor formeda highly hydrophobic (141.2°) adsorption film on the surface of mild steel. From the scanning electron microscopy and laser confocal microscopy, the surface of mild steel was well protected in the presence of corrosion inhibitors. According to the fit analysis of the adsorption model, it was found that the inhibitor PAMAAS was adsorbed on the surface of mild steel by chemical adsorption-based mixed adsorption, and its adsorption model followed the Langmuir adsorption isotherm, and its fitting regression coefficient reached 0.9999. Quantum chemical calculations of the polymer monomers showed that the corrosion inhibition performance of the polymer was better than that of monomer, which was consistent with the results of weight loss experiments of the monomer control. PAMAAS is a highly effective and environmentally friendly mixed corrosion inhibitor.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; environmentally friendly; adsorption; electrochemical; surface analysis; polymer

金属腐蚀是指金属在外界环境中，受到周围介质的影响，引起材料的破坏，断裂，穿孔或磨损[1]。金属腐蚀不仅会影响金属机械功能性的下降，还会带来灾难性事故，造成经济损失。最新的腐蚀调查结果显示，全世界每年因金属腐蚀造成的直接经济损失约7000~10 000 亿美元，工业发达的国家尤为严重，由金属腐蚀引起的直接经济损失约占国民经济生产总值的 2%~4%[2]，而其中造成的间接损失则几乎无法估量。金属腐蚀不但限制了科学技术的发展与进步，还对环境造成污染，影响人类的正常生活节奏。缓蚀剂是一种向腐蚀环境介质中添加适当浓度，就能显著地降低金属腐蚀速率的化学物质[3]，并且还能保证金属的物理机械性能不变。所以研制环保型缓蚀剂来降低腐蚀的影响，已成为腐蚀领域研究的热点问题。

近年来，随着人们环保意识的加强和对社会发展可持续性的要求，开发出高效、无毒无害、易生物降解的环境友好型缓蚀剂，逐渐成为目前研究开发的方向之一[4-7]。环境友好型缓蚀剂不仅要求其合成原料、反应起始物和目标产物对环境无害，而且在缓蚀剂合成制备和使用过程中，应尽量减少对环境的危害并降低生产和使用成本[8]。其中聚合物缓蚀剂因其具有高效、持久、环保等优点，已成为当前缓蚀剂的研究热点[9]，因此开发新的聚合物缓蚀剂具有很大的研究意义。本工作首次将水溶性良好的 AM（丙烯酰胺）、MAA（甲基丙烯酸）、AMPS（2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸）、AMHB（3-(丙烯酰胺基甲基)-2-羟基苯甲酰胺）和 SMA（甲基丙烯酸十八酯）的共聚物（PAMAAS）用作缓蚀剂。该疏水聚合物首次将本实验室设计合成出来的辣素衍生单体 AMHB 聚合到聚丙烯酰胺链中，其分子结构如图 1。利用失重法、电化学方法、表面形貌分析以及理论计算等手段，对缓蚀剂 PAMAAS 进行了缓蚀性能评价和缓蚀机理的初步探讨。这些研究不仅填补了辣素衍生单体疏水缔合聚合物抑制剂的空白，而且还为以后研究设计新型高效的抑制剂提供了参考。

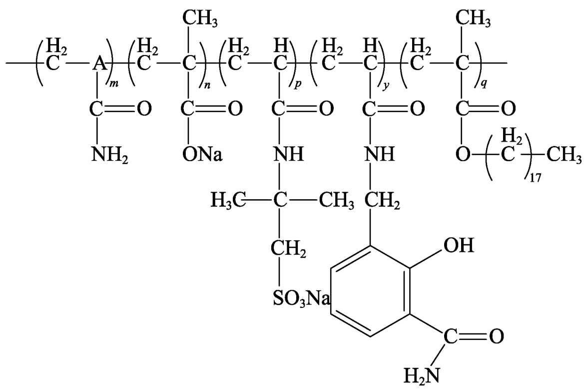


图 1　PAMAAS 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of PAMAAS

1　实验

1.1　药品和材料

实验所用药品为：水杨酰胺、盐酸、硫酸，均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司；无水乙醇，分析纯，莱阳经济技术开发区精细化工厂。实验材料为 Q235 钢，主要成分（质量分数）为：C 0.18%，Si 0.02%，P 0.01%，Mn 0.45%，S 0.02%，Fe 99.32%。将用于失重实验测试的试样切成尺寸为 50 mm^3×10 mm^3×3 mm^3。用于电化学测试的试样切成尺寸为 10 mm^3×10 mm^3×3 mm^3，并保留 1cm^2 的表面，其余部分用环氧树脂密封在聚四氟乙烯塑料管中。

1.2　PAMAAS 的制备

将水杨酰胺和 N-羟甲基丙烯酰胺按照物质的量

比 1.0∶1.2 混合，然后加入 50 mL 的乙醇和 5 mL 的 H_2SO_4（分析纯），加热至 30 ℃并搅拌 2 h，再加入 5 mL 的 H_2SO_4（分析纯），继续搅拌 5 h。将产物用去离子水冲洗约 20 次，然后过滤并干燥，以获得 AMHB 纯产物（产率 85%）。然后将 14.20 g 丙烯酰胺（AM）、0.50 g 甲基丙烯酸十八酯（SMA）、5.00 g 甲基丙烯酸（MAA）、0.30 g AMHB、3.50 g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（AMPS）、8.46 g 十二烷基硫酸钠（SDS）、192.27 g 去离子水和 19.23 g 乙醇加入 500 mL 烧杯中。将混合物充分搅拌，调节 pH 至 7。每隔 20 min 加一次混合物和引发剂（偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)，总量为 0.20 g)，以 1.8∶1.0∶1.0∶1.2 的比例分四次加入在油浴（70 ℃）中的圆底烧瓶中。加完混合物和引发剂后，将溶液继续加热搅拌至少 5 h。将产物用乙醇洗涤，然后干燥，以获得纯产物 PAMAAS（产率 90%）。

2　缓蚀性能的评价

2.1　失重测试

对试样进行了失重试验，以检测 PAMAAS 的缓蚀效果。将 50 mm^3×10 mm^3×3 mm^3 的 Q235 钢试样表面依次经 400、800、1000、2000 目砂纸逐级打磨至各个表面光亮程度相同、无明显划痕，然后依次用去离子水和丙酮彻底洗涤，并在真空中干燥 24 h，恒重（精确至 0.1 mg）后称重，用游标卡尺测量各边长度。再将碳钢试样放在不含缓蚀剂和含有不同浓度缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液（25 ℃）中浸泡 24 h（每组三个平行试样进行试验，试验结果取平均值，以减小试验误差）。取出低碳钢试样，在除锈液中除锈 5~10 min，然后用去离子水、无水乙醇依次清洗，以除去碳钢表面的腐蚀产物，干燥至恒重，再次称量。失重试验的腐蚀速率（v）和缓蚀效率（IE）用公式(1)、(2)计算[10]。

$$v=\frac{m_1-m_2}{St} \tag{1}$$

$$\mathrm{IE}=\left(\frac{v_0-v}{v_0}\right)\times 100\% \tag{2}$$

其中，m_1 和 m_2 是腐蚀前后的质量（mg），v_0 和 v 是未加缓蚀剂与添加缓蚀剂后的腐蚀速率（mg/(cm^2·h)），S 为 Q235 钢试样的表面积（cm^2），t 为浸泡在盐酸溶液中的时间（h）。

2.2　电化学方法

电化学测试是在 25 ℃下，在 Auto Lab 电化学工作站（ParStat4000）上进行，使用常规三电极体系（Q235 钢为工作电极，铂片为对电极，饱和甘汞电极为参比电极）。在测试前进行打磨（同失重实验处理碳钢的方法一致）处理后，将电极浸入腐蚀介质（1 mol/L HCl）中 45 min，以达到稳定的开路电位（OCP）。电化学阻抗谱（EIS）的扫描频率范围为 0.01 Hz~100 kHz，振幅为 10 mV，实验结果用 ZView2 阻抗拟合软件进行处理。动态极化曲线的扫描范围为 ±250 mV（相对于开路电位 OCP），扫描速率为 1 mV/s，实验结果用 CView2 极化拟合软件分析处理。

2.3　表面分析技术

为了更直观地观察缓蚀剂 PAMAAS 对低碳钢 Q235 样品表面的影响，在进行了相同的失重试验后，用 OLS4000 激光共聚焦显微镜对低碳钢试样表面进行了拍照。SEM 图像通过 TESCAN VEGA3 扫描电子显微镜拍摄。为了评估 PAMAAS 在低碳钢表面的疏水性能，通过 DSA 100 进行了接触角测量。

2.4　量子化学计算

使用 Gaussian 09 软件[11]对所研究的聚合物单体进行了几何优化和量子化学计算。采用密度泛函理论（DFT）中的 B3LYP/6-311+G**方法，对聚合物缓蚀剂单体进行了结构优化和频率分析确认。计算结果中没有出现明显的虚频，表明聚合物单体的分子结构达到了稳定状态。为了进一步了解缓蚀剂 PAMAAS 的分子结构性质，计算了各聚合物单体的最高占据轨道能量（E_{HOMO}）、最低未占据轨道能量（E_{LUMO}）、能量差（ΔE）和偶极矩（μ）。

3　结果与讨论

3.1　PAMAAS 的结构表征

PAMAAS 的红外光谱图（FTIR）如图 2 所示，3350 cm^{-1} 处为—O—H 拉伸振动的吸收峰，1670 cm^{-1} 为酰胺中—C═O 拉伸振动和—NH 弯曲振动的吸收峰，1552 cm^{-1} 为羧酸盐中—C═O 拉伸振动的吸收峰，2923 cm^{-1} 为—CH 拉伸振动的吸收峰，1455 cm^{-1} 处为—CH_3 弯曲振动的吸收峰，768 cm^{-1} 处为苄基平面外—CH 弯曲振动的吸收峰，1202 cm^{-1} 为羧酸酯中

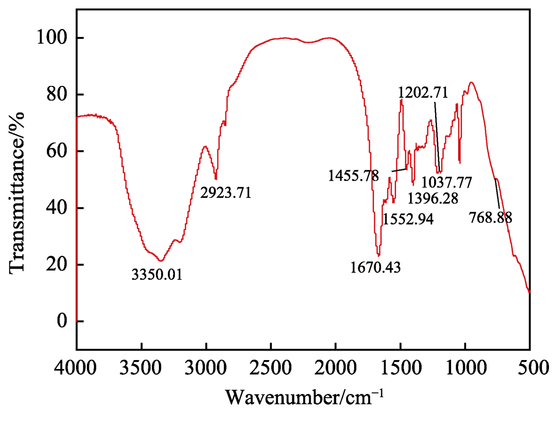


图 2　PAMAAS 的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of PAMAAS

—C—O—C 拉伸振动的吸收峰，1037 cm^{-1} 为磺酸盐中—S═O 对称拉伸振动的吸收峰。这些吸收峰的存在均代表了 AM、MAA、AMPS、AMHB 和 SMA 的典型特征，这高度表明了疏水缔合聚合物 PAMAAS 的合成。

图 3 是 PAMAAS 的核磁共振氢谱（1H NMR），δ=6.78~7.22 ppm 处的峰对应 PAMAAS 分子链中 AMHB 苯环上氢的吸收峰；δ=4.08 ppm 处的峰对应 AMHB 和 PAMAAS 中—O—CH_3 上的氢；δ=12.11 ppm 处是 AMHB 中—OH 上的氢；δ=0.85、0.86、0.87 ppm 处是 AM 和 AMHB 中—NH_2 上的氢；δ=5.78 ppm 处是聚合物主链中—CH 上的氢；δ=1.25~2.08 ppm 处是 MAA、SMA 和 AMPS 中—CH_3 上的氢。结果表明，PAMAAS 聚合物是由 AM、MAA、AMHB、AMPS 和 SMA 组成，这与 FTIR 光谱的结果一致。

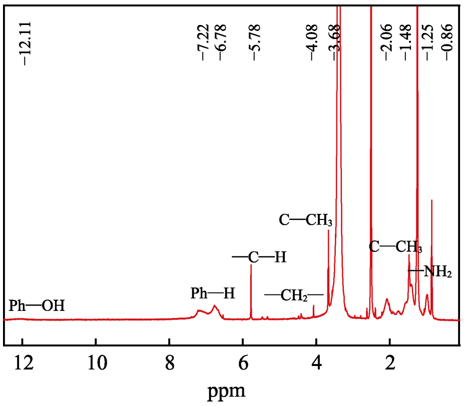


图 3　PAMAAS 的核磁共振氢谱

Fig.3 1H NMR spectra of PAMAAS

3.2　失重试验结果

通过失重试验研究了不同浓度的 PAMAAS 在 1 mol/L HCl（25 ℃）中的缓蚀性能，试验结果如表 1 所示，PAMAAS 的缓蚀效率（IE）和浓度（c）的关系如图 4 所示。由图 4 和表 1 可知，PAMAAS 的缓蚀效率随着浓度的增加而增加，在 2 g/L 时达到了 92.59%，并且随着缓蚀剂浓度的增加，腐蚀速率急剧降低，从 1.512 mg/(cm^2·h)（无缓蚀剂）降低到 0.112 mg/(cm^2·h)（2 g/L PAMAAS）。这是由于缓蚀剂 PAMAAS 在金属表面逐渐吸附的缘故。随着浓度的增加，缓蚀剂在低碳钢表面形成了致密的保护膜，阻碍腐蚀介质与金属的接触，从而降低了腐蚀速率。PAMAAS 和聚合物各单体在失重试验缓蚀效率上的差异结果如表 2 所示。可以看出，PAMAAS 的缓蚀效率远远优于其单体，这可能是因为聚合物分子相对于其单体来说，含有更多的疏水基团，更容易形成一层疏水薄膜，以及含有更丰富的吸附位点，比如含有孤对电子的氮、氧、硫等原子（它们与低碳钢表面的吸附作用更强，更容易吸附在碳钢表面）[12]。

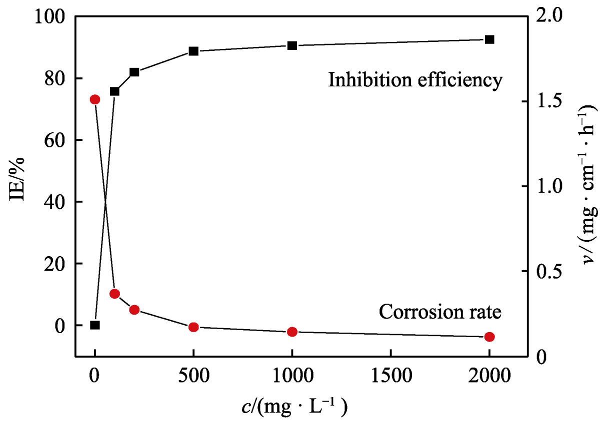


图 4　失重试验缓蚀率（IE）与缓蚀剂浓度（c）的关系

Fig.4 Relationship between inhibition efficiency (IE) and corrosion inhibitor concentration (c) in weight loss experiment

表 1　不同浓度 PAMAAS 下的失重试验结果

Tab.1 Weight loss test results of different concentrations of PAMAAS

c/(g·L^{-1})	v/(mg·cm^{-2}·h^{-1})	IE/%	θ
0	1.512		
0.1	0.367	75.73	0.757
0.2	0.272	82.01	0.820
0.5	0.169	88.82	0.888
1	0.142	90.61	0.906
2	0.112	92.59	0.926

表 2　不同聚合物单体的失重试验结果对比

Tab.2 Comparison of weight loss experiment results with different polymer monomers

System	v/(mg·cm^{-2}·h^{-1})	IE/%
Blank	1.512	
AMHB	0.149	90.15
AMPS	0.672	55.56
SMA	0.653	56.81
AM	0.189	87.50
MAA	1.159	23.35
PAMAAS	0.112	92.59

3.3　极化曲线测试结果

图 5 为低碳钢在 1 mol/L HCl 溶液（25 ℃，含有不同浓度的 PAMAAS）中的动电位极化曲线，从图中可以看出，在添加 PAMAAS 缓蚀剂之后，阴极极化电流和阳极极化电流密度均显著降低。这是因为缓蚀剂分子中 N、O、S 原子上的孤对电子能够与 Fe 原子的空轨道结合，形成配位键，进而吸附在电化学反应的阳极区域和阴极区域中，从而同时对阳极氧化反应（金属溶解）和阴极析氢反应都产生了一定程度的抑制[1]。由塔菲尔直线外推法得到的自腐蚀电位（E_{corr}）、阴阳极腐蚀电流密度（J_{corr}）以及阴阳极的 Tafel 斜率（分别为 b_c 和 b_a）见表 3。缓蚀效率 IE_P

的计算公式[13]为：

$$\mathrm{IE_p}=\frac{J_{\mathrm{corr}}^{0}-J_{\mathrm{corr}}}{J_{\mathrm{corr}}^{0}}\times 100\% \tag{3}$$

其中，J_{corr}^{0} 和 J_{corr} 是不加缓蚀剂和加缓蚀剂时的腐蚀电流密度。

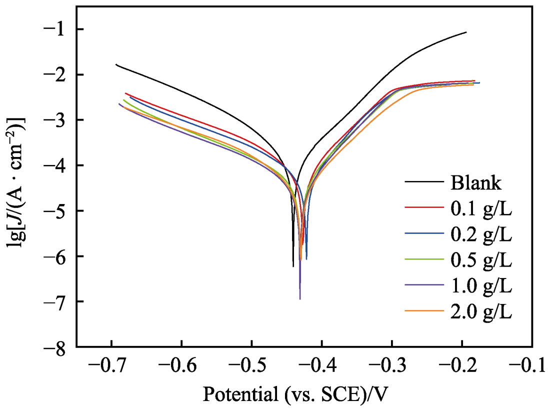


图 5 低碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of mil steel in 1 mol/L HCl solution

表 3 低碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的动电位极化曲线拟合参数
Tab.3 Potentiodynamic polarization curve fitting parameters of mild steel in 1 mol/L HCl solution

c/(g·L^{-1})	E_{corr} (vs. SCE)/mV	b_a/(mV·dec^{-1})	$-b_c$/(mV·dec^{-1})	J_{corr}/(μA·cm^{-2})	IE/%
Blank	−445.5	104.83	175.16	581.02	
0.1	−430.5	87.40	179.67	143.95	75.22
0.2	−430.1	82.59	171.74	103.09	82.26
0.5	−437.9	80.66	165.20	67.46	88.39
1	−434.8	73.38	161.36	54.68	90.59
2	−431.1	73.19	109.57	37.59	93.53

从图 5 中还可以看出，腐蚀电位 E_{corr} 没有明显的变化，只是相对于空白组的腐蚀电位值略有变化（<85 mV），这表明 PAMAAS 是一种混合型抑制的缓蚀剂[14]。Tafel 斜率（b_a 和 b_c）表明缓蚀剂仅吸附在金属表面，只是阻碍了腐蚀介质到达低碳钢表面，但并没有改变低碳钢的腐蚀机理[15]。随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂在低碳钢表面的吸附量增加，从而达到了更好的保护作用。在缓蚀剂质量浓度为 2 g/L 时，抑制效率达到了 93.53%，这与失重试验结果几乎一致，也表明了测试的准确性。

3.4 交流阻抗（EIS）测试结果

图 6a、b 分别是 Q235 低碳钢在含有不同浓度缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图。从图 6a 可以看出，Nyquist 图在高频区呈现出一个几乎完美的扁半圆弧，并且圆心都位于实轴下方，而低频区上有一个小的诱导弧。这种现象主要是由低碳钢表面不平整以及缓蚀剂分子的吸附/脱附所引起[16]。因此需要一个常相位角原件 CPE 来代替纯电容，以获得更准确的拟合结果。此外，电容电抗弧的半径随着 PAMAAS 缓蚀剂浓度的增加而增加。这是因为随着缓蚀剂浓度的增加，低碳钢表面的缓蚀剂分子吸附量增加，从而能够形成一层致密完整的保护膜，阻碍腐蚀介质与金属表面接触，进而降低金属的腐蚀速率。从图 6b 中可以看到，随着缓蚀剂浓度的增加，曲线全频段的阻抗模量（Z）也在变大，同时相位角值增大，这表明更多的缓蚀剂分子吸附到了金属表面。这与 Nyquist 图呈现的结果相一致。

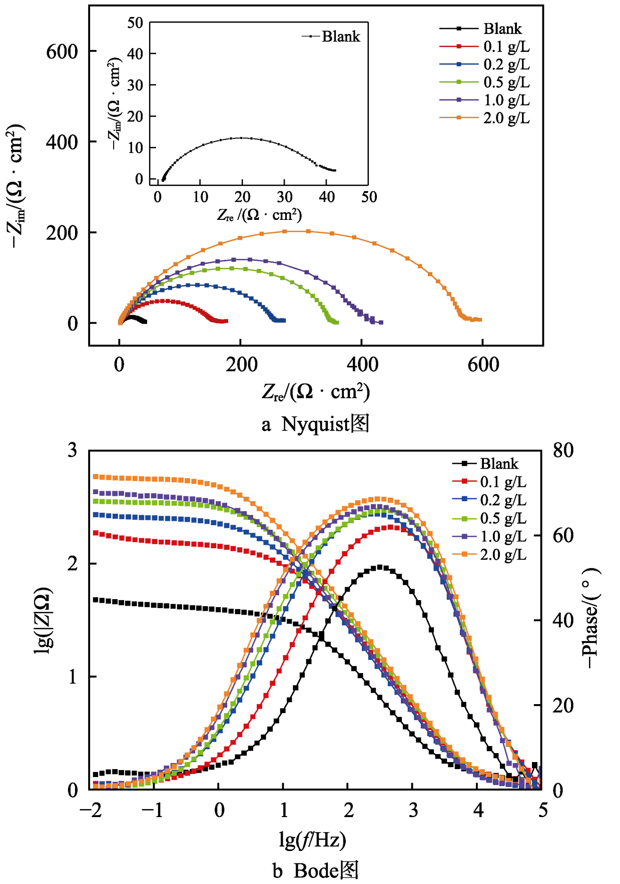
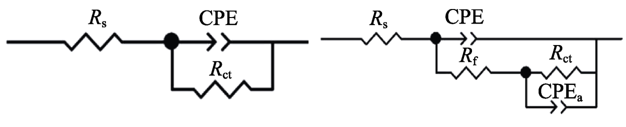


图 6 低碳钢在不加和加有不同浓度缓蚀剂的 1 mol/L HCl 中的 Nyquist 图和 Bode 图
Fig.6 Nyquist plots (a) and Bode plots (b) of mild steel in 1 mol/L HCl without and with various concentrations of inhibitor

基于图 6a 中低频区出现的小诱导弧（由于缓蚀剂吸附成膜造成）以及图 6b 中相位角图出现两个时间常数的趋势，需要利用一个具有两个时间常数的等效电路图进行拟合，分析如图 7b 所示（图 7a 描述了一个时间常数的等效电路图对应的盐酸空白组拟合），估计误差均控制 10%以下，拟合结果如表 4 所示。缓蚀剂效率 IE 可以通过公式(4)[17]计算。

$$\mathrm{IE_{EIS}}=\frac{R_{\mathrm{ct}}-R_{\mathrm{ct0}}}{R_{\mathrm{ct}}}\times 100\% \tag{4}$$

其中，R_{ct} 和 R_{ct0} 是含有缓蚀剂和不含缓蚀剂的溶液电荷转移电阻。由表 4 可知，含有缓蚀剂的溶液电容小于不含缓蚀剂的溶液电容，这是因为缓蚀剂分子吸附在电极表面，降低了介电常数[18]。而拟合结果中的弥散指数 n 介于 0.760~0.954 之间，这表明使用 CPE 代替纯电容正确。电荷转移电阻 R_{ct} 随着缓蚀剂 PAMAAS 浓度的增加而变大，这是因为缓蚀剂浓度的增加，增大了低碳钢表面的缓蚀剂吸附量，增强了吸附膜的厚度以及屏蔽效果，从而抑制了电荷转移过程，并降低了金属腐蚀速率。交流阻抗（EIS）的拟合结果与极化曲线拟合结果以及失重试验的结果一致。



a 空白组拟合电路　　b 添加缓蚀剂的拟合电路

图 7　用于拟合 EIS 实验数据的等效电路模型（EC）
Fig.7 Equivalent circuit model (EC) used to fit the EIS experiment data: a) fitting circuit diagram of blank group; b) fitting circuit diagram with corrosion inhibitor

表 4　低碳钢在不加和加有不同浓度缓蚀剂 1 mol/L HCl 中的拟合阻抗参数
Tab.4 Parameters of fitting impedance for mild steel in 1 mol/L HCl solutions with and without different concentrations of inhibitor

$c/(g\cdot L^{-1})$	$R_s/(\Omega\cdot cm^2)$	$R_f/(\Omega\cdot cm^2)$	$R_{ct}/(\Omega\cdot cm^2)$	$CPE_a/(\mu F\cdot cm^{-2})$	n_a	$C_{dl}/(\mu F\cdot cm^{-2})$	n	IE/%
Blank	1.176		41.31			514.02	0.760	0
0.1	1.216	4.47	156.30	397.46	0.596	35.74	0.954	73.57
0.2	1.082	1.80	260.90	304.97	0.683	17.35	0.944	84.17
0.5	1.180	46.58	308.50	204.77	0.663	70.93	0.892	86.61
1	1.075	34.88	378.30	215.47	0.639	80.39	0.894	89.08
2	1.183	52.39	530.70	153.91	0.663	58.01	0.907	92.22

3.5　吸附等温线

由于 PAMAAS 属于混合型抑制缓蚀剂，所以吸附属于几何覆盖效应，适合金属吸附等温式的类型有 Langmuir、Temkin 和 Frumkin。可以利用失重试验的缓蚀率代替表面覆盖度 θ（表 1），图 8 是对三种吸附等温式分别拟合的等温线图，其中 Langmuir 吸附等温式拟合结果最好，其拟合的回归系数 R^2 为 0.9999，这表明 PAMAAS 缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附遵循 Langmuir 吸附等温式[19]。三种吸附等温式如下：

$$\frac{c}{\theta}=\frac{1}{K_{ads}}+c \qquad \text{Langmuir} \tag{5}$$

$$\ln\left(\frac{\theta}{c}\right)=\ln K_{ads}-g\theta \qquad \text{Temkin} \tag{6}$$

$$\ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)c}\right)=\ln K_{ads}+g\theta \qquad \text{Frumkin} \tag{7}$$

其中，K_{ads} 是吸附平衡常数，c 为缓蚀剂浓度，θ 为表面覆盖度，g 为常数。PAMAAS 的吸附平衡常数（K_{ads}）可以根据图 8 中的 Langmuir 吸附等温式拟合图中的直线截距求出，其标准吉布斯自由能[20] $\Delta G^{\ominus}_{ads}$ 可以通过公式(8)求出。

$$\Delta G^{\ominus}_{ads}=-RT\ln(C_{solvant}K_{ads}) \tag{8}$$

其中，R 为摩尔气体常数（J/(mol·K)），T 为热力学温度（298 K），$C_{solvant}$ 是水的摩尔浓度（55.55 mol/L）[21]。

由公式(8)计算出的缓蚀剂 PAMAAS 的吸附标准吉布斯自由能 $\Delta G^{\ominus}_{ads}$ 值为−35.769 kJ/mol，这表明 PAMAAS 缓蚀剂分子在低碳钢表面的吸附行为是自发进行的[22]。另外，$\Delta G^{\ominus}_{ads}$ 的值位于−20~−40 kJ/mol 之间，这说明缓蚀剂分子与低碳钢表面的吸附是以化学吸附为主的混合型吸附行为[23]。

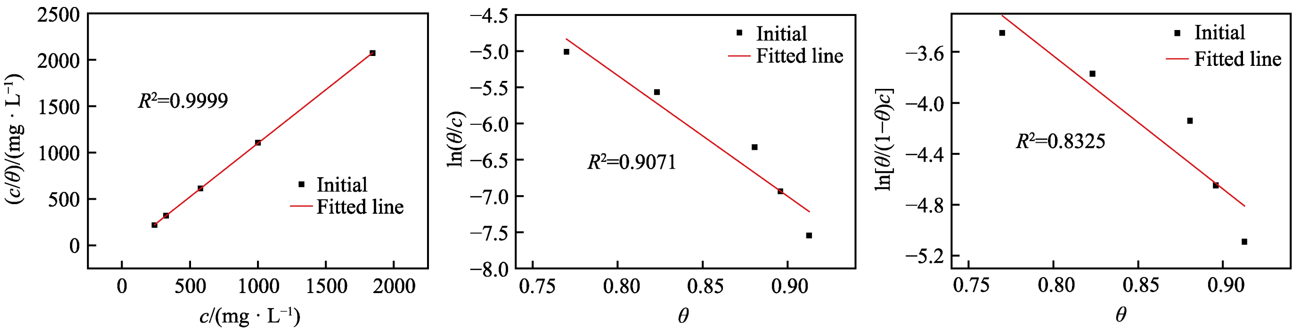
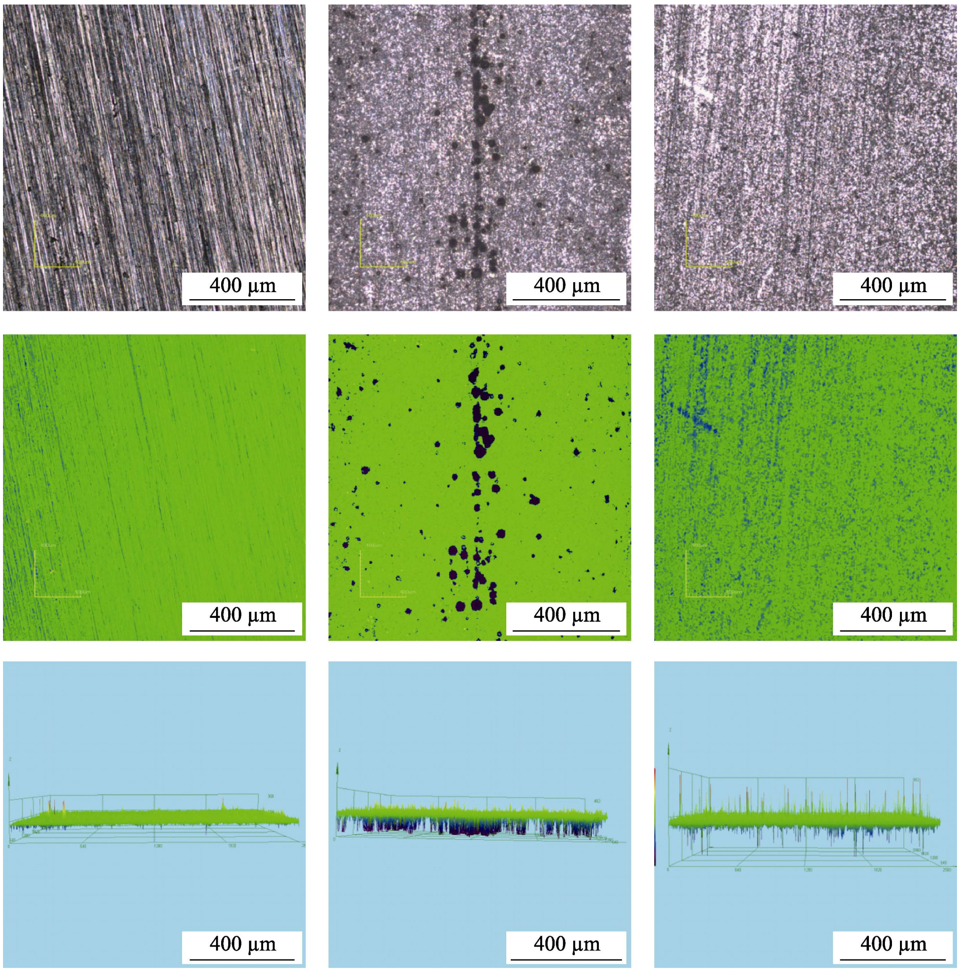


图 8　不同浓度的缓蚀剂在低碳钢上的三种吸附等温线
Fig.8 Three adsorption isotherms of different concentrations of inhibitors on mild steel

3.6　表面形貌

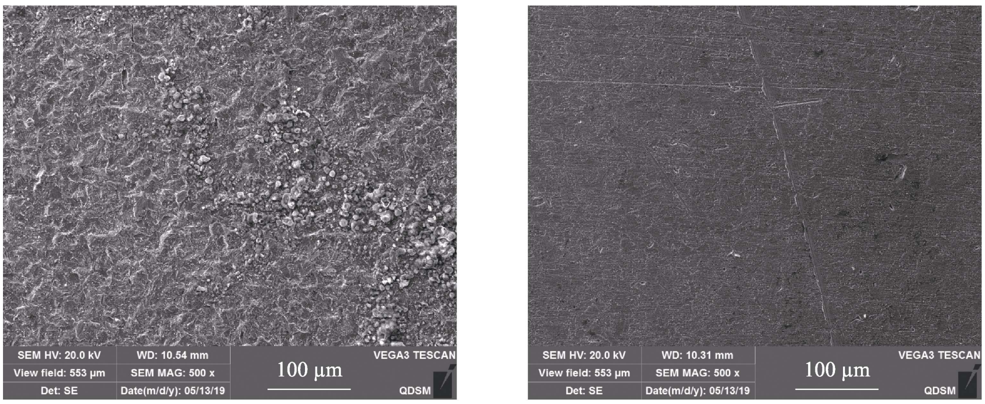
低碳钢的表面形貌分析使用的是激光共聚焦扫描显微镜（CLSM）以及扫描电子显微镜进行拍摄。如图 9、10 所示，在浸泡 24 h 以及浸泡 8 h 后，加有缓蚀剂和不加缓蚀剂的低碳钢表面形貌有很大的不同：不加缓蚀剂时，低碳钢表面被高度腐蚀，表面粗糙度非常明显；相比之下，加有缓蚀剂 PAMAAS 低碳钢表面仅表现出很小的损坏，没有明显的腐蚀坑，而且还能清晰地看出人工打磨的划痕。这表明 PAMAAS



a 浸泡前　b 浸泡不含PAMAAS的溶液后　c 浸入含有PAMAAS的溶液后

图 9　低碳钢在含/不含 PAMAAS 缓蚀剂情况下浸泡 24 h 前后的表面形貌

Fig.9 Surface morphology of mild steel before and after 24 h immersion in solution with or without PAMAAS inhibitor: a) before immersion; b) after immersionin solution without PAMAAS; c) after immersion in solution with PAMAAS



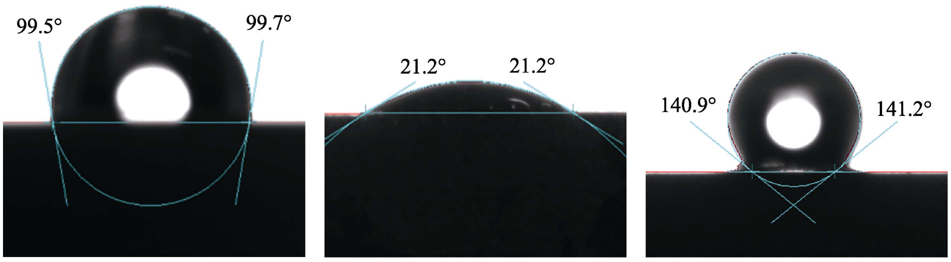
a 浸入不含PAMAAS的HCl中8 h　b 浸入含有PAMAAS的HCl中8 h

图 10　低碳钢的 SEM 显微照片

Fig.10 SEM micrographs of mild steel: a) after immersion in HCl without PAMAAS for 8 h; b) after immersion in HCl with PAMAAS for 8 h

对低碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀表现出了良好的抑制作用。

近年来，有机缓蚀剂被认为对金属与溶液之间的界面分子成膜有影响。膜的疏水性可以通过接触角测量来评估。水接触角图像如图 11 所示。浸泡在 1 mol/L HCl 溶液中 24 h 后的低碳钢表面的接触角比抛光样小得多，这说明了低碳钢腐蚀过后，表面含有的腐蚀产物松散且不致密，也说明了低碳钢产品膜无法保护金属免受进一步腐蚀。而在添加缓蚀剂之后，低碳钢表面的接触角增加到了 141.2°，表现出了良好的疏水性能。这可能是因为 PAMAAS 聚合物分子中极性大的基团（例如 N、O、S 原子）与铁原子形成了配位键，吸附在低碳钢表面，而同时极性小的基团（甲基等非极性基团）在远离金属表面另一端，从而在低碳钢表面形成了一层定向的疏水膜，阻碍了腐蚀性介质与金属表面接触，从而对金属起到了良好的保护作用。表面分析技术进一步证明了 PAMAAS 是一种高效的缓蚀剂。



a 抛光状态下的表面接触角　　b 浸泡不加缓蚀剂溶液24 h后的表面接触角　　c 浸泡在含有2 g/L PAMAAS溶液中24 h后的表面接触角

图 11　低碳钢表面的水接触角

Fig.11 Water contact angle on mild steel: a) in the polished state; b) after immersion in solution without inhibitor for 24 h; c) after immersion in solution with 2 g/L PAMAAS for 24 h

3.7　量子化学计算

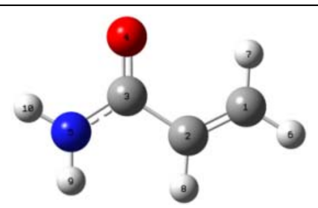
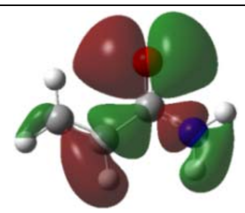
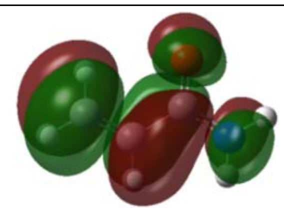
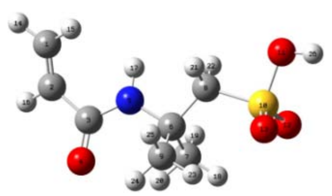
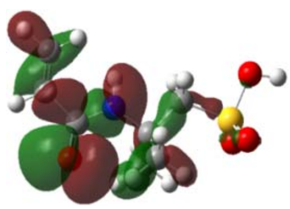
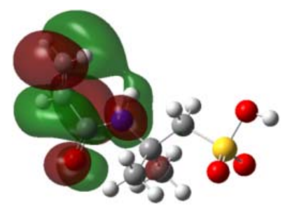
利用量子化学计算方法对 PAMAAS 分子的吸附性能进行了评价。分子的 HOMO 和 LUMO 能量与电子的供给和接受能力直接相关：E_{HOMO} 能越大，表明分子供给电子的能力越强[24]；而 E_{LUMO} 能越小，则表示分子接受电子的能力越强。而两个轨道之间的能量差反映分子的稳定性强度，这也是评估吸附行为的重要因素。能隙（$\Delta E=E_{\mathrm{LUMO}}-E_{\mathrm{HOMO}}$）越小，则分子间的相互作用越强，吸附牢度也越强，缓蚀性能就越好[25]。

聚合物 PAMAAS 的每个单体结构的最佳构型和前沿分子轨道分布如表 5 所示。Fe 的 3d 轨道具有六个电子和一个空轨道，因此缓蚀剂分子 PAMAAS 为 Fe 原子提供了电子，而 Fe 原子为分子中的电子提供了空轨道。该过程形成了化学键，并提高了 PAMAAS 的吸附稳定性。

通过量子化学计算的 DFT 算法获得的前沿分子轨道参数如表 6 所示。由表中可知，E_{HOMO} 能以 MAA<SMA<AMPS<AM<AMHB 的顺序增加，表明 AMHB 单体具有最强的供电子能力。而表中的 ΔE 值以 AMHB<AMPS<AM<MAA<SMA 顺序增加，其中 AMHB 单体的 ΔE 值最小。AMHB 的 E_{HOMO} 能和 ΔE 值均表明，其在聚合物与碳钢吸附以及分子成膜过程中起最重要的作用，并且对聚合物的缓蚀性能贡献最大。

表 5　五种聚合物单体优化后的分子结构以及 HOMO/LUMO 的分布

Tab.5 Optimized molecular structures and HOMO/LUMO distributions of five polymer monomers

Polymer monomers	Optimizedmolecular structures	HOMO	LUMO
AM			
AMPS			

续表 5

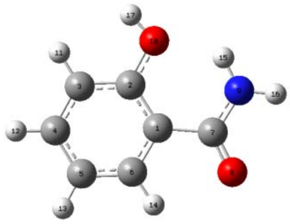
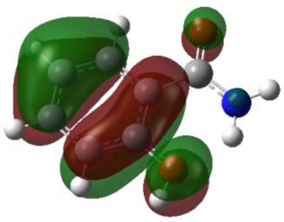
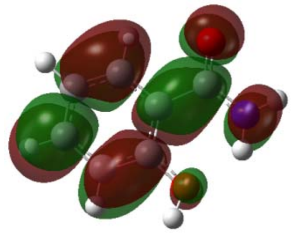
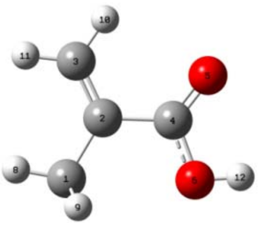
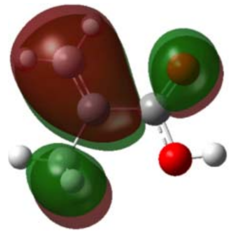
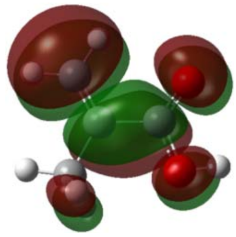
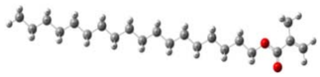
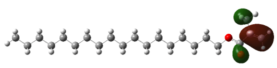
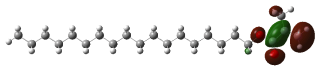
Polymer monomers	Optimizedmolecular structures	HOMO	LUMO
AMHB			
MAA			
SMA			

表 6 通过量子化学计算的五种聚合物单体的前沿轨道参数
Tab.6 Frontier orbital parameters of five polymer monomers by quantum-chemistry calculation

Monomer	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	ΔE/eV	μ/Debye
AM	−0.268 36	−0.053 51	0.214 85	3.7234
AMPS	−0.271 57	−0.060 42	0.211 15	5.4517
AMHB	−0.251 00	−0.062 84	0.188 16	5.3756
MAA	−0.283 21	−0.062 53	0.220 68	1.8753
SMA	−0.274 83	−0.052 08	0.222 75	2.2404

分子的偶极矩 μ 是评估分子吸附性能的另一个重要参数：μ 值越高，则表明分子与金属表面之间的偶极-偶极相互作用能力越强，这将增强分子与金属表面吸附能力，并提高缓蚀剂分子的缓蚀效果[26]。从表 6 中可以看到，单体的偶极矩值以 AMPS>AMHB>AM>SMA>MAA 的顺序减小，因此可以推断出 AMPS 在金属表面的吸附性能优于其他单体，其对聚合物的吸附性能贡献最大。因此，疏水缔合聚合物 PAMAAS 对低碳钢的缓蚀性能要强于聚合物单体，这与实际的单体对照失重试验结果相吻合。

4 结论

通过胶束聚合反应合成了一种新型的含辣素衍生结构的疏水缔合物缓蚀剂——PAMAAS，并测试了 PAMAAS 对低碳钢在 1 mol/L（25 ℃）盐酸溶液中的缓蚀性能。失重试验结果表明，PAMAAS 具有非常好的缓蚀效果，在质量浓度为 2 g/L 时，缓蚀率即达 90%以上，具有用量少、效率高的特点。电化学试验结果表明，PAMAAS 是一种同时抑制阴阳极的混合型缓蚀剂，而且在低碳钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式，是化学吸附为主的物理化学混合吸附。此外，表面形貌分析还证实了 PAMAAS 缓蚀剂分子能够在低碳钢表面形成一层疏水性良好的保护膜，这是缓蚀剂分子能够达到高效缓蚀作用的主要因素。而量子化学计算表明，PAMAAS 聚合物的缓蚀性能要优于其单体的缓蚀性能，这与单体的对照实验结果相一致。

参考文献：

[1] TANG Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids[J]. Current opinion in solid state and materials science, 2019, 23(4): 100759.

[2] KOCHOCH G, VARNEY J, THOMPSON N, et al. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study[C]// NACE International IMPACT Report. Houston: [s. n.], 2016.

[3] FERNANDES C M, ALVAREZ L X, DOS SANTOS N E, et al. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses[J]. Corrosion science, 2019, 149: 185-194.

[4] 李美明，徐群杰，韩杰，等. 绿色铜缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(12): 1243-1247.
LI Mei-ming, XU Qun-jie, HAN Jie, et al. Research progress of copper's green corrosion inhibitors[J]. Corrosion and protection, 2014, 35(12): 1243-1247.

[5] 来晓芳，王吉德，徐新良，等. 绿色水处理剂聚天冬氨酸及其改性研究进展[J]. 现代化工, 2013(4): 24-27.
LAI Xiao-fang, WANG Ji-de, XU Xin-liang, et al. Research progress on green water treatment agent polyaspartic acid and its modification[J]. Modern chemical industry,

2013(4): 24-27.

[6] 马庆国，魏英立，张学丽，等. 绿色缓蚀剂在海水对碳钢缓蚀中的研究进展[J]. 环境科学与技术，2010(S2): 368-371.
MA Qing-guo, WEI Ying-li, ZHANG Xue-li, et al. Research progress of green corrosion inhibitors progress on carbon steel corrosion in seawater[J]. Environmental science and technology, 2010(S2): 368-371.

[7] 张丽华，郑成松，张严，等. 环境友好聚环氧琥珀酸的研究进展[J]. 工业水处理, 2010(5): 5-8.
ZHANG Li-hua, ZHENG Cheng-song, ZHANG Yan, et al. Research progress on environmentally friendly polyepoxysuccinic acid[J]. Industrial water treatment, 2010(5): 5-8.

[8] 张斌，韩晓兰，曹文全，等. 高效环境友好型缓蚀剂的最新研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护，2008，25(6): 1-4.
ZHANG Bin, HAN Xiao-lan, CAO Wen-quan, et al. Recent research progress on highly effective and environmentally friendly corrosion inhibitors[J]. Petrochemical corrosion and protection, 2008, 25(6): 1-4.

[9] 余嵘，赫雷刚，马志祥. 绿色环保型 AA/MA/MMA 三元共聚物缓蚀剂的合成及性能研究[J]. 应用化工，2016, 45(12): 2321-2325.
YU Rong, HE Lei-gang, MA Zhi-xiang. Study on synthesis and properties of green environmental protection AA/MA/MMA terpolymer corrosion inhibitor[J]. Applied chemical engineering, 2016, 45(12): 2321-2325.

[10] 闫旭涛. 复合缓蚀剂在油田采出水中的缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(7): 178-182.
YAN Xu-tao. Corrosion inhibition of composite corrosion inhibitor in oilfield produced water[J]. Surface technology, 2017, 46(7): 178-182.

[11] HAN L H, ZHANG C R, ZHE J W, et al. Understanding the electronic structures and absorption properties of porphyrin sensitizers YD2 and YD2-o-C8 for dye-sensitized solar cells[J]. International journal of molecular sciences, 2013, 14(10): 20171-20188.

[12] CHIDIEBERE M A, OGUZIE E E, LIU L, et al. Adsorption and corrosion inhibiting effect of riboflavin on Q235 mild steel corrosion in acidic environments[J]. Materials chemistry and physics, 2015, 156: 95-104.

[13] LI W, HE Q, ZHANG S, et al. Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium[J]. Journal of applied electrochemistry, 2008, 38(3): 289-295.

[14] MOURYA P, SINGH P, RASTOGI R B, et al. Inhibition of mild steel corrosion by 1,4,6-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile and synergistic effect of halide ion in 0.5 M H_2SO_4[J]. Applied surface science, 2016, 380: 141-150.

[15] LIU B, XI H, LI Z, et al. Adsorption and corrosion-inhibiting effect of 2-(2-{[2-(4-Pyridylcarbonyl) hydrazono] methyl} phenoxy) acetic acid on mild steel surface in seawater[J]. Applied surface science, 2012, 258(17): 6679-6687.

[16] MA H, CHENG X, LI G, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions[J]. Corrosion science, 2000, 42(10): 1669-1683.

[17] HEGAZY M A, ABDALLAH M, AWAD M K, et al. Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results[J]. Corrosion science, 2014, 81: 54-64.

[18] LIU F G, DU M, ZHANG J, et al. Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor[J]. Corrosion science, 2009, 51(1): 102-109.

[19] BENTISS F, LEBRINI M, LAGRENÉE M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis (n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system[J]. Corrosion science, 2005, 47(12): 2915-2931.

[20] KICIR N, TANSUĞ G, ERBIL M, et al. Investigation of ammonium (2,4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild steel[J]. Corrosion science, 2016, 105: 88-99.

[21] MERIMI I, OUADI Y E L, BENKADDOUR R, et al. Improving corrosion inhibition potentials using two triazole derivatives for mild steel in acidic medium: Experimental and theoretical studies[J]. Materials today: Proceedings, 2019, 13: 920-930.

[22] DUTTA A, SAHA S K, ADHIKARI U, et al. Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1 M HCl solution: a combined experimental and theoretical approach[J]. Corrosion science, 2017, 123: 256-266.

[23] ÖZCAN M, KARADAĞ F, DEHRI I. Interfacial behavior of cysteine between mild steel and sulfuric acid as corrosion inhibitor[J]. Actaphysico-chimicasinica, 2008, 24(8): 1387-1392.

[24] LGAZ H, SALGHI R, JODEH S, et al. Effect of clozapine on inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl medium[J]. Journal of molecular liquids, 2017, 225: 271-280.

[25] ELBELGHITI M, KARZAZI Y, DAFALI A, et al. Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies of 3,5-disubstituted-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium[J]. Journal of molecular liquids, 2016, 218: 281-293.

[26] PAKIET M, TEDIM J, KOWALCZYK I, et al. Functionalised novelgemini surfactants as corrosion inhibitors for mild steel in 50 mM NaCl: Experimental and theoretical insights[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2019, 580: 123699.