

磷酸酯缓蚀剂的研究进展

何集宝¹, 廖振华², 李集周¹, 陈坤², 欧博明^{1*}, 蒋腊生²

(东莞市润滑材料工程技术研究开发中心)

(广东省新型润滑材料产学研结合示范基地, 广东东莞 523146)

(1. 东莞太平洋博高润滑油有限公司, 广东东莞 523146,

2. 华南师范大学化学与环境学院, 广东广州 510631)

[摘要] 磷酸酯在金属加工过程中, 常用作乳化剂, 极压剂, 缓蚀剂。磷酸酯能显著降低金属的腐蚀速度, 主要用作铝和镁等有色金属合金的缓蚀剂。本文简要介绍了磷酸酯缓蚀剂的合成, 缓蚀机理, 种类, 缓蚀性能和应用, 并结合未来的发展趋势分析了磷酸酯缓蚀剂的发展与应用前景。

[关键词] 磷酸酯; 缓蚀剂; 合成; 研究进展

0 概述

金属腐蚀遍及社会劳动生产的各个环节, 给国民经济和社会发展带来巨大的损失, 应用缓蚀剂已经成为一种重要的防腐手段。缓蚀剂的用量很小(0.1%~4%), 但效果显著, 具有方便、高效、经济的特点, 应用范围越来越广泛。

随着人们环保意识的增强, 对环境或人体有害的缓蚀剂的使用受到限制, 如聚磷酸盐类缓蚀剂、铬系缓蚀剂。经济、高效、环境友好的多功能型缓蚀剂的研制受到广泛的关注。磷酸酯是一种重要的表面活性剂, 具有良好的乳化性、抗静电性、抗磨性, 作为极压剂、乳化剂等添加剂广泛应用于日用化学工业、农药和造纸工业、塑料皮革工业、化妆品和医药工业中。此外, 磷酸酯在防锈、缓蚀方面也具有优良的性能, 兼有毒性低, 降解性好的优点, 新型磷酸酯类缓蚀剂的研发逐渐受到重视。本文简要介绍了磷酸酯缓蚀剂的种类、合成, 缓蚀性能和应用, 缓蚀机理, 并结合未来的发展趋势分析了其发展前景。

1 磷酸酯缓蚀剂

1.1 磷酸酯缓蚀剂的合成和缓蚀机理

1.1.1 合成

磷酸酯主要通过磷酸化试剂和含有羟基的物料发生酯化反应来进行合成。磷酸化试剂主

要有五氧化二磷、三氯化磷、三氯氧磷、聚磷酸、焦磷酸、磷酸等。其中五氧化二磷以其原料价廉易得、反应条件温和，应用最为广泛^[1]。

1.1.2 缓蚀机理

缓蚀剂吸附在金属表面，与金属离子作用成膜，根据膜的不同类型可以分为氧化膜型缓蚀剂、沉淀膜型缓蚀剂和吸附膜型缓蚀剂。根据抑制过程作用部位的不同，可以分为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂和混合型缓蚀剂。

氧化膜型缓蚀剂。缓蚀剂吸附在金属表面，与金属离子作用形成氧化物，产生一层致密的氧化膜。铬酸盐，正磷酸盐等都属于此类型。

沉淀膜型缓蚀剂。缓蚀剂分子中的有效部位（N、O、P、S）与金属离子作用形成沉淀膜或配合物膜。锌和钙的碳酸盐、磷酸盐等都属于此类型。

吸附膜型缓蚀剂。缓蚀剂分子中电负性高的亲水基团吸附在金属表面，疏水基团定向排列形成一层疏水膜，减缓腐蚀的过程^[2-3]。

1.2 磷酸酯缓蚀剂的分类

磷酸酯缓蚀剂是一类重要的缓蚀剂，主要包括烷基磷酸酯（盐）类，多元醇磷酸酯（盐）类，咪唑啉磷酸酯（盐）类，脂肪酸烷醇酰胺磷酸酯（盐）类等。

1.2.1 烷基磷酸酯（盐）类缓蚀剂

烷基磷酸酯，可以分为单烷基磷酸酯（MAP），双烷基磷酸酯（DAP）和三烷基磷酸酯（TAP），一般以三种烷基磷酸酯混合物的形式使用。

郭春伟等^[4]以聚磷酸和月桂醇为原料，采用双参数正交设计的方法找出最佳合成条件，合成了单十二烷基磷酸酯（MAP），MAP 比例为 95.8%；在此基础上以三氯氧磷和月桂醇为原料合成了双十二烷基磷酸酯（DAP），DAP 比例为 84.9%；并且归纳出一种一体化电位滴定法，可以一次性分析出单、双烷基磷酸酯的含量；最后对合成的单、双十二烷基磷酸酯进行复配，研究了磷酸酯的表面性能，发现单十二烷基磷酸酯的泡沫性和乳化能力优于双十二烷基磷酸酯，但双酯表面活性更强，单双酯无复配增效作用。

熊仁根等^[5]以 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基（HAMP）为配位体，在水相中和 CrCl_3 反应制得 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基铬（CrAMP），用四球机测试其极压抗磨性能，扫描电镜-能谱仪进行钢球磨斑表面形貌和组成分析，发现 CrAMP 具有一定极压抗磨性能和缓蚀性

能。CrAMP 具有双分子八面体结构，分子间存在可以滑动的平面，因此具有抗磨性能。摩擦副表面渗铬以及形成 Cr_2O_3 膜和磷酸盐膜，因此具有极压抗磨性能和缓蚀性能。

1.2.2 多元醇磷酸酯（盐）类缓蚀剂

多元醇磷酸酯是铜、锡、铝、锌、钢等金属在水溶液中的优良缓冲剂，对 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等有强烈的螯合能力，使金属具有抗腐蚀性能。以糖类为原料合成的表面活性剂，可以引入多种官能团，原料具有生物功能，产品的分子结构类似天然磷脂，毒性低、刺激小、易生物降解。

肌醇六磷酸酯广泛存在于植物体中，分子中具有能和金属配位的 24 个氧原子、12 个羟基和 6 个磷酸基，是一种较罕见的金属多齿螯合剂，肌醇六磷酸酯与金属络合时，易形成多个螯合环，因此络合物稳定性高^[6]。

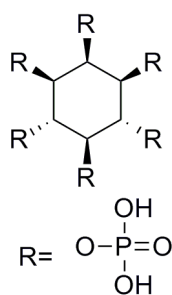


图 1 肌醇六磷酸酯分子结构图

肌醇六磷酸酯及其盐，在金属表面形成一层非常薄的致密有机磷化膜，使金属表面的电极电位与铂、金等惰性金属的电极电位相近，从而减缓了金属的腐蚀。研究表明，肌醇六磷酸酯是铜、锡、铝、锌等金属在水溶液中的优良缓蚀剂^[7-9]。除此以外，肌醇六磷酸酯还能用作水质软化剂、电镀光亮液、化学镀络合剂等。肌醇六磷酸酯具有独特的分子结构和优良的理化性能，已经成为一种用途广泛、经济价值高的精细化工产品。

李可等^[10]以糖类化合物为原料，经脱氧肌醇中间体合成了一系列磷酸酯化合物，其分子结构中的有效部位能与金属表面发生较完全的螯合作用，并且由于螯合与沉淀两种效应的协同作用，在金属表面能形成较致密的保护膜，缓蚀效果良好。

吴茂涛等^[11]研究了水溶性壳聚糖磷酸酯在海水中对碳钢的缓蚀作用，发现高温下壳聚糖磷酸酯仍可保持较好的抑制作用，电化学极化测试表明，壳聚糖磷酸酯是阴极型缓蚀剂，

电化学阻抗谱研究结果表明壳聚糖磷酸酯吸附在碳钢表面上,使双电层电容减小,电荷迁移电阻值增大,从而起到抑制腐蚀的进行。

王清等^[12]以 A3 钢为试材,研究了多元醇磷酸酯类水质稳定剂(PC-602)在循环冷却水和供暖循环水系统中的缓蚀机理,发现 PC-602 缓蚀效率高,兼有一定阻垢性能,使用 pH 范围宽,低毒性无污染。

1.2.3 咪唑啉磷酸酯(盐)类缓蚀剂

咪唑啉与磷酸脂、季铵盐等进行复配,由于协同效应而使缓蚀效率增强。王彬^[13]等合成了一种具有多个吸附中心,水溶性良好的咪唑啉磷酸酯铵盐缓蚀剂(IPI),以失重法、电化学方法、SEM、XPS 等方法系统地研究了其缓蚀机理,发现 IPI 缓蚀剂为阳极型缓蚀剂,作用方式为“负催化效应”,对 Q235 钢在饱和 CO₂ 盐水中的腐蚀具有优异的缓蚀性能。

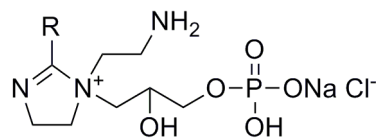


图 2 咪唑啉磷酸酯分子结构图

Obeyesekere 等^[14]以烷基胺、咪唑啉、磷酸酯等为基础,合成了 50 多种环境友好型缓蚀剂。以缓蚀剂 N-1 作参照,通过旋转圆筒电极体系测试,生物毒性测试,考察其化学稳定性、热稳定性和水溶性,最终筛选出三种高效低毒型缓蚀剂 N-33、N-35(季铵盐+磷酸酯)、N-37(水溶性磷酸酯盐),三者均适用于酸性环境中钢铁的缓蚀。

于会华等^[15]将咪唑啉磷酸酯盐与 KI 复配,采用失重法、极化曲线和交流阻抗法研究了该缓蚀剂在 1mol/L 盐酸水溶液中对 Q235 钢的缓蚀行为。试验表明该缓蚀剂为混合阴极型缓蚀剂,当缓蚀剂浓度达到 25mg/L 时,缓蚀率达到 94.76%。

赵斌^[16]等以两种氯化磷酸酯作为季铵化试剂,合成了两种改性咪唑啉磷酸酯缓蚀剂,提高了咪唑啉磷酸酯的水溶性和缓蚀性能。两种缓蚀剂在 1 mol/L 盐酸中对 Q235 钢的缓蚀性能均较好,为控制阳极反应为主的混合型缓蚀剂,其中缓蚀剂 B 的缓蚀性能更优,缓蚀剂 B 与无机阴离子复配后,缓蚀效率在低浓度(20 mg/L) 时高达 91%,缓蚀性能优异。

1.2.4 脂肪酸烷醇酰胺磷酸酯(盐)类缓蚀剂

含 N 的长碳链脂肪酸烷醇酰胺是一种常用的非离子表面活性剂、缓蚀剂，具有较好的抗盐耐温性，润滑性、防锈性、生物降解性。由于分子中同时含有氮和磷原子，性能更为优异。

梁恺等^[17]以油酸、二乙醇胺和五氧化二磷为原料合成油酸二乙醇酰胺磷酸酯(OEAP)，考察 OEAP 对 HV1350 矿物基础油的生物降解性、抗磨减摩性和抗腐蚀性的影响。结果表明 OEAP 作为添加剂可有效促进 HV1350 矿物基础油的生物降解性能，抗磨减摩性能和抗腐蚀性能。

刘先杰等^[18]以脂肪酸甲酯、二乙醇胺和五氧化二磷为原料合成脂肪酸二乙醇酰胺磷酸酯，通过系列测试发现，脂肪酸二乙醇酰胺磷酸酯对铸铁、钢、铝、铜片的缓蚀性能较好，能显著提高 150SN 基础油的极压抗磨性能，与油酸或硬脂酸辛酯复合使用具有协同效应，是一种多效添加剂。

2 展望

随着工业科技的发展，新型材料的应用以及新工艺的要求，缓蚀技术也在不断进步和发展，经济、高效、环境友好的多功能型缓蚀剂的研制越来越受到重视，在今后研究的过程中，可以从以下几个方面考虑：

- (1) 从天然产物中提取性能优越、无毒无害的缓蚀剂。
- (2) 在分子水平上对缓蚀剂进行修饰，引入 N、Si 等原子，朝着一剂多用的方向发展。
- (3) 研制复配缓蚀剂，应用协同效应提高缓蚀效率。

[参考文献]

略