

# 新型席夫碱对金属的缓蚀性能研究

赵子熙, 王秀梅\*

沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2023年12月5日; 录用日期: 2024年1月7日; 发布日期: 2024年1月16日

## 摘要

通过量子化学计算和分子动力学模拟共同评价了两种新型席夫碱缓蚀剂(记作OWES, OWEE)在Fe (100)表面的吸附行为, 并对其缓蚀作用机理进行研究。量子化学计算参数表明, OWES和OWEE在抑制铁的腐蚀过程中, 具有较强的分子活性, 容易吸附在铁的表面。分子动力学模拟结果表明, OWES和OWEE都能很好地吸附在Fe (100)表面, 缓蚀剂分子的N原子、双键以及五元环结构会先吸附在铁表面, 在其吸附后, 其余支链才会逐渐吸附到铁表面, 计算得到的吸附能表明OWES的缓蚀效果更好, 量子化学计算结果与分子动力学模拟结果具有很好的一致性。

## 关键词

量子化学计算, 分子动力学模拟, 席夫碱缓蚀剂

# Study on the Corrosion Inhibition Performance of New Schiff Base

Zixi Zhao, Xiumei Wang\*

School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang Liaoning

Received: Dec. 5<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jan. 7<sup>th</sup>, 2024; published: Jan. 16<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

The adsorption behaviors of two new Schiff base corrosion inhibitors (referred to as OWES, OWEE) on Fe (100) surface were evaluated through quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations, and their corrosion inhibition mechanism was studied. Quantum chemical calculation parameters indicate that OWES and OWEE have strong molecular activity in inhibiting the corrosion process of iron, making them easy to adsorb on the surface of iron. The molecular

\*通讯作者。

dynamics simulation results show that both OWES and OWEE can absorb well on the Fe (100) surface. The N atoms, double bonds, and pentagonal ring structure of the corrosion inhibitor molecules will first adsorb on the iron surface. After their adsorption, the remaining branch chains will gradually adsorb onto the iron surface. The calculated adsorption energy indicates that OWES has a better corrosion inhibition effect, and the quantum chemical calculation results are consistent with the molecular dynamics simulation results.

## Keywords

Quantum Chemistry Calculation, Molecular Dynamics Simulation, Schiff Base Corrosion Inhibitor

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



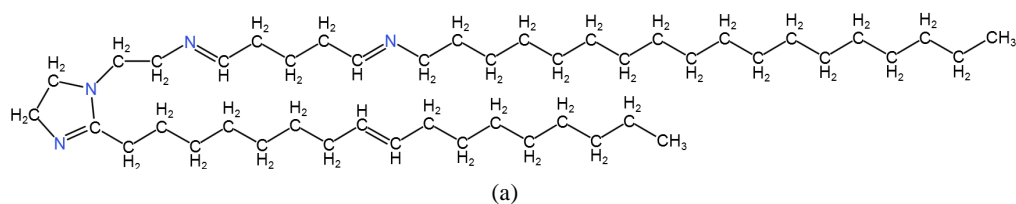
Open Access

## 1. 引言

对人类生活和工业发展来说, 腐蚀的危害是惊人的。据估计, 工业世界生产的钢材因腐蚀而报废的钢材占年产量的 1/3 左右。为解决腐蚀问题, 发达国家每年所花的费用占国民生产总值的 3%~4% [1]。这还仅是腐蚀引起的直接经济损失, 而腐蚀所造成的间接破坏就更广泛、更严重了。例如, 应力腐蚀断裂导致飞机坠毁、汽轮机叶片飞裂、桥梁倒塌等。因此, 金属防护工作势在必行, 选用缓蚀剂保护金属制品是最经济且有效的方法。常用的缓蚀剂有无机盐类如亚硝酸盐、磷酸盐、聚磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐、硼酸盐、铬酸盐等[2], 但其毒性大、会对水造成富营养化, 已被禁用。而一些含 P、O、N、S 等杂原子和  $\pi$  键、芳环、杂环的有机化合物等具有低毒高效的特点, 被广泛用来作为抑制金属腐蚀的缓蚀剂[3] [4] [5] [6], 性能优异的缓蚀剂是含有共轭双键、杂原子(即硫、氮、氧、磷)、芳环等结构的有机化合物。其中席夫碱缓蚀剂因其无刺激性气味、吸附性好、热稳定性高、溶解分散性好、毒性小、适用范围广等优点被广泛使用。近年来, 席夫碱缓蚀剂发展迅速, 如胡慧慧[7]等人研究了所合成的两种含有苯基基团的席夫碱缓蚀剂(BB-S 缓蚀剂和 B-S 缓蚀剂)在不同温度下对 N80 钢在 0.5% 盐酸溶液中的缓蚀作用, 探讨了温度影响席夫碱缓蚀剂的吸附机理。任正博[8]等人运用分子自组装技术在铜电极表面分别制备了双水杨醛缩邻苯二胺(简称 A)和双邻香兰素缩邻苯二胺(简称 B)两种席夫碱缓蚀膜。周兰慧[9]等人针对酸液腐蚀碳钢的行为, 采用失重法在不同温度下测定 N80 碳钢在酸液中的腐蚀速率, 评价了甲醛缩苯胺、肉桂醛缩苯胺对 N80 碳钢的酸蚀产生的缓蚀效果。

## 2. 理论模型

本文选取两种新型席夫碱, 即咪唑啉十八胺双席夫碱(OWES)、十八胺双席夫碱(OWEE)在微观层面上研究其缓蚀机理。OWES、OWEE 的分子结构如图 1 所示。



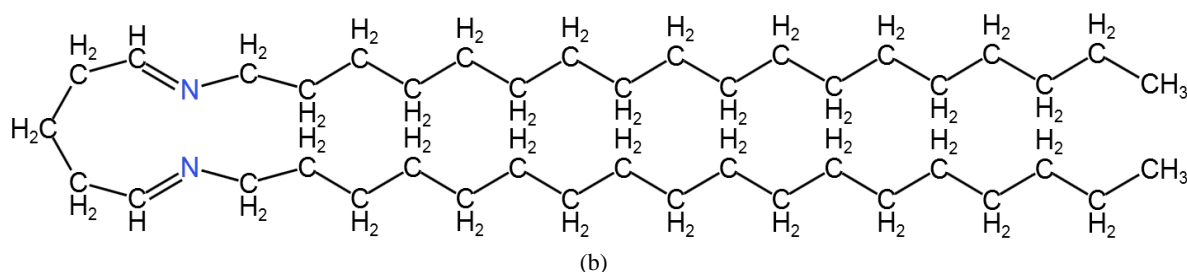


Figure 1. Molecular structure: (a) OWES; (b) OWEE

图 1. 两种席夫碱的分子结构: (a) OWES; (b) OWEE

## 2.1. 量子化学计算

缓蚀剂分子构型均在 Materials Studio 软件 MS Visualizer 中创建, 为了得到最稳定的分子构型, 采用 DMol3 模块对其进行结构优化。优化后通过量子化学计算得到的全局反应活性参数, 最高占据分子轨道能量( $E_{HOMO}$ )、最低空分子轨道能量( $E_{LUMO}$ )、硬度( $\eta$ )、软度( $S$ )、能隙( $\Delta E$ )、偶极矩( $\mu$ )表征了分子的反应活性。

计算公式:

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (2)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (3)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (4)$$

## 2.2. 分子动力学模拟

使用 Materials Studio 软件中的 Visualizer 模块构建缓蚀剂的分子模型, 然后构建好 Fe 晶体模型, 建立模拟体系。用 Forcite 模块进行几何优化, 运用 Forcite 模块中的 Geometry Optimization 选项, 模拟选择 Forcite 模块中的 Dynamics 选项, 精确度选择 Fine, 力场选择 COMPASSII 力场。系统选择 NVT 系统, 初始速度选择 Random, 模拟温度为 25°C (298K), 温度控温采用 Anderson 恒温器。本文在真空中模拟席夫碱缓蚀剂的吸附行为。

模拟体系由 Fe (100)表面、1 个缓蚀剂分子、真空层组成。首先, 导入金属 Fe 晶格, 用 DMol3 模块优化晶格, 切割出 Fe (100)表面, 选择  $U = 16$ ,  $V = 16$ , 建立超晶胞, 建立真空层, 厚度为 60Å, 向构建好的体系中放入 1 个缓蚀剂分子, 调整缓蚀剂分子的位置, 使分子头基垂直于 Fe 表面。再固定全部 Fe 原子, 最后, 对构建好体系在 forcite 模块进行优化, 选择 Geometryoptimization, 使用 Compass 力场。然后对体系进行分子动力学模拟, 选择 NVT 系综, 温度设置为 298 k, 模拟总时间为 3000 ps, 总计模拟步数为 3,000,000 步, 每 3000 步输出一个轨迹文件, 共计输出 1000 个轨迹文件。

吸附能计算公式如下:

$$E_{adsorption} = E_{total} - (E_{molecule} + E_{surface}) \quad (5)$$

其中:  $E_{adsorption}$ : 体系的吸附能;  $E_{total}$ : 体系经过 120 ps 模拟后的总能量;  $E_{molecule}$ : 缓蚀剂分子的能量;  $E_{surface}$ : Fe (100)表面的能量。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 量子化学计算结果

分子的前线轨道体现了物质发生反应的关键部位, 从分子的最高占据轨道(HOMO)和最低非占据轨道(LUMO)进行分析、探讨席夫碱缓蚀剂分子与金属表面的作用机理。图 2 为 OWES 与 OWEE 的 HOMO、LUMO 分布图。

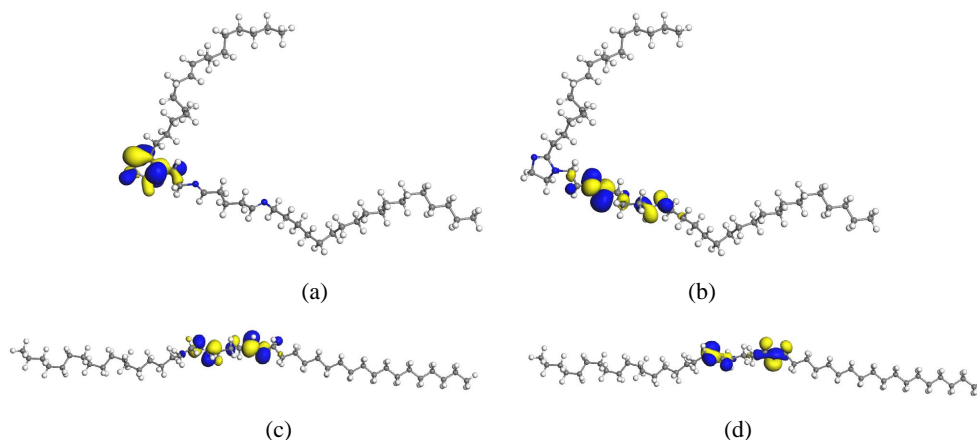


Figure 2. HOMO and LUMO of OWES (a, b), OWEE (c, d)

图 2. OWES (a, b)和 OWEE (c, d)的前线轨道分布

通过图 2 可以看到, OWES 的 HOMO 主要分布在 N 原子, 双键以及五元环上; LUMO 主要分布在支链的 N 原子以及双键上。这说明活性位点分布在 N 原子, 双键以及五元环上; OWEE 的 HOMO 和 LUMO 都分布在 N 原子和双键上。

根据前线轨道理论可知, HOMO 及 LUMO 都能够决定分子反应活性, 随着  $E_{HOMO}$  值的升高, 分子的给电子能力增强;  $E_{LUMO}$  值的降低, 吸电子能力增强。当一个物质的  $E_{HOMO}$  值较高或者  $E_{LUMO}$  值较低时, 则其较易与金属空轨道结合成配位键。这样可以附着在金属上, 阻止金属与介质的接触, 缓解腐蚀, 因此能够称为一种很好的缓蚀剂。  $\Delta E$  值则能判定分子的稳定性, 值越大, 越稳定, 越不易附着金属; 值越小, 则越易附着金属。因此, 当一个物质  $\Delta E$  值较低, 将拥有良好的防腐作用。由软硬酸碱理论可知: Fe 基金属表面的 Fe 离子属于交界碱, 硬度较小, 因此随着缓蚀剂分子的软度增大和硬度减小, 分子越容易与 Fe 的空 d 轨道发生配位反应。

OWES 的  $E_{HOMO}$ 、 $E_{LUMO}$  及由公式(1~4)计算得到  $\Delta E$ 、 $\mu$ 、 $\eta$ 、 $S$  结果见表 1。

Table 1. Quantum chemical parameters of OWES and OWEE

表 1. OWES 和 OWEE 的量子化学参数

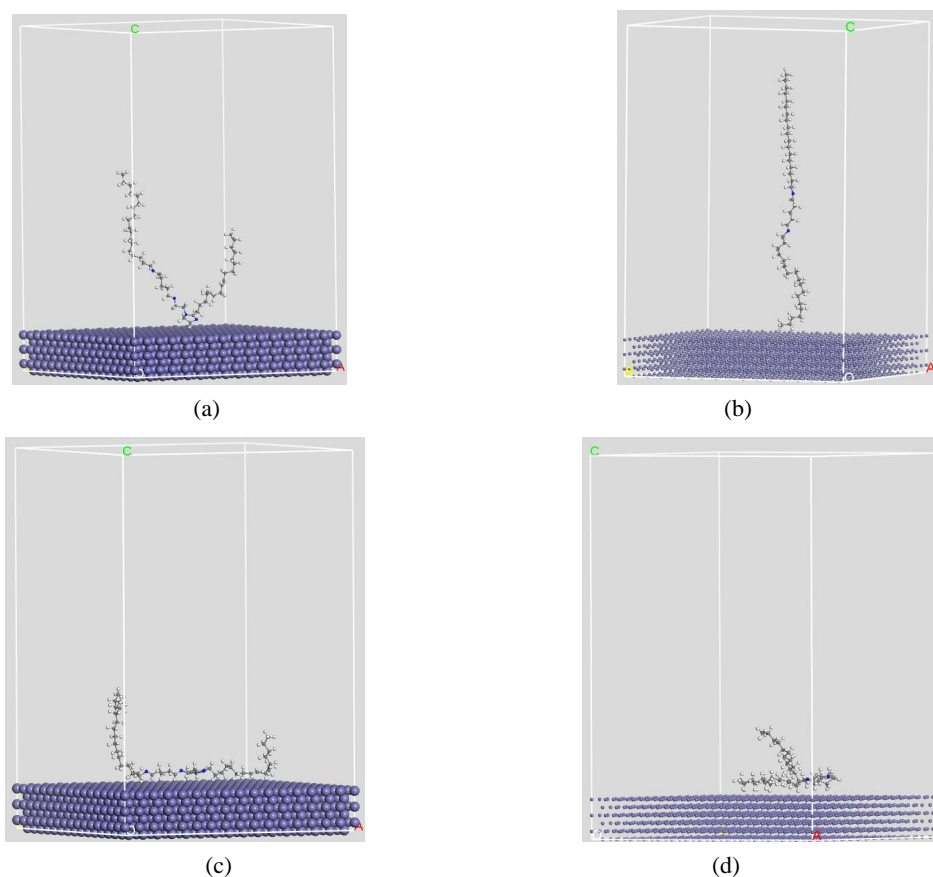
	OWES	OWEE
$E_{HOMO}$ (eV)	-4.6223	-5.4556
$E_{LUMO}$ (eV)	-1.1654	-0.9295
$\Delta E$ (eV)	3.4569	4.5261
$\mu$ (eV)	-2.8939	-3.1926
$\eta$ (eV)	1.7285	2.2631
$S$ (eV)	0.5785	0.4419

$\Delta E$ 、 $\mu$ 、 $\eta$  越小,  $S$  越大, 分子越活泼, 越易参加化学反应, 容易在金属表面吸附, 缓蚀性能也越强 [10]。从计算结果来看, OWES 的能隙、偶极矩、硬度更小, 软度更大, 即 OWES 比 OWEE 的缓蚀效果更好。

### 3.2. 分子动力学模拟结果

#### 3.2.1. OWES 和 OWEE 在 Fe (100)表面的平衡吸附结构

OWES 和 OWEE 在真空中的初始结构模型、经过 300,000 步分子动力学模拟的最终结构模型。



**Figure 3.** Configuration diagram of OWES (a, b) and OWEE (c, d) before and after adsorption on Fe (100) surface

**图 3.** OWES (a, b)和 OWEE (c, d)在 Fe (100)表面吸附前后体系图

从图 3 可以看出, 在体系达到平衡后, 缓蚀剂分子中的 N 原子以及双键都接近于铁的表面, 表现为 OWES 的五元环, 五元环上的双键以及氮原子, 支链上的双键、OWEE 的双键以及 N 原子均几乎与铁的表面平行 [11]。说明 N 原子以及双键是发生吸附的主要活性中心, 其与铁的相互作用贡献较大, 且这两种分子不含双键以及 N 原子的支链没有平行吸附于铁表面, 与金属原子表面形成一定的角度, 两种缓蚀剂分子均可以在金属表面形成一层保护膜, 有效隔绝铁表面与腐蚀物质的接触, 从而阻止与延缓铁的腐蚀。

#### 3.2.2. 吸附能的计算

OWES、OWEE 的吸附能如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 所得到的缓蚀剂吸附能均为负值, 说明两种缓蚀剂分子与金属表面存在相互作用且两种缓蚀剂在铁表面发生的是化学吸附 [12]; 其次吸附能的绝对值越大, 缓蚀效果越好 [13]。OWES 的

吸附能绝对值大于 OWEE 的吸附能绝对值, 说明 OWES 比 OWEE 的缓蚀效果好, 吸附作用强, 从而使金属的腐蚀速度变慢, 故 OWES 具有更强的抑制金属腐蚀能力。

**Table 2.** The calculated adsorption energy

**表 2.** 吸附能计算结果

Molecule	$E_{total}$ (Kcal/mol)	$E_{molecule}$ (Kcal/mol)	$E_{surface}$ (Kcal/mol)	$E_{adsorption}$ (Kcal/mol)
OWES	-164461.51	28.03	-164069.75	-419.79
OWEE	-164268.08	97.26	-164038.75	-326.59

#### 4. 结论

1) OWES 和 OWEE 对铁均有一定的缓蚀效果。OWES 的活性位点位于 N 原子、双键以及五元环上, OWEE 的活性位点位于 N 原子、双键上, 通过量子化学参数比较, 得出含有咪唑环的缓蚀剂分子 OWES 的缓蚀效果比 OWEE 好。

2) 在真空中模拟 OWES 和 OWEE 在 Fe (100) 表面的吸附行为, 两种分子均能平行吸附在金属表面, OWES 的吸附能绝对值大于 OWEE 的吸附能绝对值, OWES 的缓蚀性能优于 OWEE, OWEE 更能有效减缓金属的腐蚀, 与量子化学计算结果一致。

#### 参考文献

- [1] 刘帅, 王艺澎, 王少峰. 金属腐蚀与防护问题的若干探讨[J]. 当代化工研究, 2022(9): 23-25.
- [2] 郑超超. 新型无机缓蚀剂的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- [3] Farahati, R., Ghaffarinejad, A., Khoshdel, S.M.M., Rezaia, J., Behzadi, H. and Shockravi, A. (2019) Synthesis and Potential Applications of Some Thiazoles as Corrosion Inhibitor of Copper in 1 M HCl: Experimental and Theoretical Studies. *Progress in Organic Coatings*, **132**, 417-428. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.005>
- [4] Hu, K., Zhuang, J., Ding, J., Ma, Z., Wang, F. and Zeng, X. (2017) Influence of Biomacromolecule DNA Corrosion Inhibitor on Carbon Steel. *Corrosion Science*, **125**, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.004>
- [5] Tian, H., Li, W., Liu, L., Gao, X., Han, P., Ding, R., Yang, C. and Wang, D. (2018) Controlled Delivery of Multi-Substituted Triazole by Metal-Organic Framework for Efficient Inhibition of Mild Steel Corrosion in Neutral Chloride Solution. *Corrosion Science*, **131**, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.010>
- [6] Varvara, S., Bostan, R., Bobis, O., Găină, L., Popa, F., Mena, V. and Souto R. (2017) Propolis as a Green Corrosion Inhibitor for Bronze in Weakly Acidic Solution. *Applied Surface Science*, **426**, 1100-1112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.230>
- [7] 胡慧慧, 陈长风. 温度影响席夫碱缓蚀剂吸附的机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(6): 786-794.
- [8] 任正博, 卢爽, 刘琳. 两种邻苯二胺类席夫碱缓蚀剂缓蚀性能研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2019, 32(2): 8-14.
- [9] 周兰慧, 张兴鑫. 酸液中两种席夫碱对碳钢的缓蚀性研究[J]. 现代盐化工, 2018, 45(4): 12-13.
- [10] 董笑程, 杨敬一, 司英伟, 徐心茹. 曼尼希碱缓蚀剂的组成和缓蚀性能相关性的量子化学研究[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(11): 102-110.
- [11] 李传宪, 崔凯翔, 夏晓航, 等. HHS-08 油溶性咪唑啉缓蚀剂作用规律及分子动力学模拟[J]. 石油炼制与化工, 2020, 51(6): 19-26.
- [12] 周文彬, 张正阳, 孙杰, 等. 油溶性缓蚀剂及其缓蚀机理研究[J]. 辽宁化工, 2022, 51(7): 987-990.
- [13] 刘刚, 于涛, 马杰, 等. CI-1204 水溶性缓蚀剂作用规律研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2014, 38(3): 112-116.