

哌嗪类曼尼希碱壳聚糖缓蚀剂的 制备及缓蚀性能研究

李俐枝, 彭云超, 李丰淳, 王志坤, 孙霜青, 胡松青

(中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

摘要: **目的** 解决海底采油设备酸化腐蚀问题, 合成一种绿色的哌嗪类曼尼希碱壳聚糖衍生物缓蚀剂 CS-N-MB, 并研究其在 15% (质量分数) 盐酸溶液中对 N80 钢的缓蚀性能, 计算研究其在金属表面的作用机理。**方法** 以曲酸和 N-甲基哌嗪为原料, 经过曼尼希反应, 合成曼尼希碱 (MB), 再将该曼尼希碱接枝到壳聚糖分子上。采用红外光谱表征所合成产物, 利用电化学法和静态失重法评价 CS-N-MB 在该强酸环境中对 N80 钢的缓蚀能力。基于密度泛函理论, 研究壳聚糖 (CS) 和 CS-N-MB 的反应活性, 明确活性位点, 并通过分子动力学计算缓蚀剂的吸附能以及体系中水分子的均方位移。**结果** 在 15% 盐酸环境中, CS-N-MB 对 N80 钢具有良好的缓蚀作用, 且当缓蚀剂添加量小于 200 mg/L 时, 随着浓度的增加, N80 钢的腐蚀速率逐渐减小。当缓蚀剂添加量大于 200 mg/L 时, 短时间内, 随着浓度的增加, N80 钢的腐蚀速率又略微增大, 而 72 h 后 N80 钢的腐蚀速率略微减小并趋于稳定。电化学研究表明, CS-N-MB 能够同时抑制腐蚀的阴极反应和阳极反应, 是混合型缓蚀剂。分子模拟结果表明, CS-N-MB 的主要活性位点集中在 N、O 以及环状结构处, 且加入缓蚀剂后, 体系中水分子的运动减缓, 抑制了金属腐蚀的发生。**结论** CS-N-MB 是一种在强酸环境中仍有良好缓蚀效果的绿色缓蚀剂, 多个活性中心可在金属表面形成致密的保护膜, 从而有效抑制了金属的腐蚀。

关键词: 壳聚糖; 曼尼希碱; 缓蚀剂; 分子模拟; 酸化环境; 海底管道

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)05-0139-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.015

Preparation and Corrosion Inhibition of Piperazine Mannich Base Chitosan Corrosion Inhibitors

LI Li-zhi, PENG Yun-chao, LI Feng-ting, WANG Zhi-kun, SUN Shuang-qing, HU Song-qing

(China University of Petroleum (East China), Shandong Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: In order to solve the problem of acidification and corrosion of subsea oil production equipment, a green piper-

收稿日期: 2022-02-28; 修订日期: 2022-04-24

Received: 2022-02-28; Revised: 2022-04-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51974345); 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2019MEM054)

Fund: The General Project of National Natural Science Foundation of China (51974345); The General Project of Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2019MEM054)

作者简介: 李俐枝 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: LI Li-zhi (1998-), Female, Postgraduate, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 胡松青 (1967—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Corresponding author: HU Song-qing (1967-), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection.

引文格式: 李俐枝, 彭云超, 李丰淳, 等. 哌嗪类曼尼希碱壳聚糖缓蚀剂的制备及缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 139-147.

LI Li-zhi, PENG Yun-chao, LI Feng-ting, et al. Preparation and Corrosion Inhibition of Piperazine Mannich Base Chitosan Corrosion Inhibitors[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 139-147.

zine Mannich base chitosan derivative corrosion inhibitor CS-N-MB was synthesized in this paper, and its corrosion inhibition performance on N80 steel in 15wt.% hydrochloric acid solution was studied, and its mechanism of action on the metal surface was calculated. Using kojic acid and N-methylpiperazine as raw materials, Mannich base (MB) was synthesized through Mannich reaction, and then the Mannich base was grafted onto chitosan molecules. The synthesized products were characterized by infrared spectroscopy, and the corrosion inhibition ability of CS-N-MB on N80 steel in this strong acid environment was evaluated by electrochemical method and static weight loss method. The reactivity of chitosan (CS) and CS-N-MB was studied based on density functional theory, the active sites were clarified, and the adsorption energy of the corrosion inhibitor and the mean square displacement of water molecules in the system were calculated by molecular dynamics. The corrosion inhibition effect of N80 steel was good in the environment of 15 wt% hydrochloric acid, and when the corrosion inhibitor dosage was less than 200 mg/L, the corrosion rate of N80 steel decreases gradually with the increase of concentration. When the addition of corrosion inhibitor was more than 200 mg/L, the corrosion rate of N80 steel increases slightly with the increase of concentration in a short time, but after 72 h, the corrosion rate of N80 steel decreases slightly and tends to be stable. Electrochemical studies showed that CS-N-MB can inhibit both cathodic and anodic reactions of corrosion simultaneously, and was a mixed inhibitor. Molecular simulation results show that the main active sites of CS-N-MB were concentrated in N, O and ring structures, and the movement of water molecules in the system was slowed down after adding CS-N-MB, which inhibits the occurrence of metal corrosion. CS-N-MB was a green corrosion inhibitor with good corrosion inhibition effect in strong acid environment. Multiple active centers can form a dense protective film on the metal surface, thereby effectively inhibiting the corrosion of metal.

KEY WORDS: chitosan; mannich base; corrosion inhibitor; molecular simulation; acidic condition; submarine pipeline

随着近代海底石油的勘探和开采技术的发展,海上原油产量日益增加,日产量占世界原油总日产量的25%。我国已在不同海域中建立了 80 多个油气田开采平台,在石油开采过程中,常采用酸化压裂技术来提高油气采收率,增大了井下溶液的酸性,造成了一系列的金属腐蚀问题,且由于海底环境复杂,海底钻采设备与管道的施工和维护工作难度较大,因此解决海底采油设备与管道的酸化腐蚀问题是目前研究热点。添加缓蚀剂是目前各类油气田采用的最便捷有效的防腐蚀方法之一。国内使用的缓蚀剂主要以有机缓蚀剂为主,但已报道的大多数有机缓蚀剂毒性较大,易对环境造成污染。壳聚糖(CS)是一种结构简单,且容易从自然界中直接提取的生物多糖化合物,对环境无害,可降解,被认为是潜在天然绿色缓蚀剂^[1]。CS 分子中含有大量的羟基和氨基等活泼基团,能够与金属原子之间产生较强结合力,形成保护膜,减少金属表面的活性腐蚀位点^[2-3]。

然而,单纯的 CS 缓蚀剂在酸性条件下成膜性差,缓蚀效果不佳。为进一步增强 CS 缓蚀剂的缓蚀效率,可以在分子的氨基与伯羟基和仲羟基位上引入功能基团来增强 CS 与金属的结合力^[4-7]。曼尼希碱(MB)缓蚀剂是常用的油气田酸化缓蚀剂,具有酸溶性强、耐温性好等特点^[8-11]。利用 MB 缓蚀剂对 CS 缓蚀剂进行化学修饰,能够向 CS 分子引入大量 p 区原子和带 π 电子云的芳香环,大大增强 CS 缓蚀剂与金属之间的配位螯合作用,作为油气田高温酸化缓蚀剂,具有较大的开发价值和应用前景。因此,本文通过将合成的 MB 接枝到 CS 分子上,得到新型曼尼希碱壳聚糖衍生物类绿色酸化缓蚀剂。

1 试验

1.1 材料与仪器

试验所用材料有:壳聚糖(CS,脱乙酰度 80%~95%),生物试剂,国药化学试剂有限公司;曲酸,分析纯,浙江金壳生化有限公司;氯化亚砷、甲醇、吡啶、浓盐酸(质量分数为 37%)、无水乙醇、甲醛标准溶液,六次甲基四胺,分析纯,国药化学试剂有限公司;N-甲基哌嗪、二甲基甲酰胺、苯甲醛,分析纯,上海沃凯生物技术有限公司;试验用钢片为 N80 钢片,尺寸为 50 mm×10 mm×2 mm;合成试验用水为去离子水,自制;酸洗液,自制,1 000 mL 酸洗液中含 100 mL 浓盐酸和 3.5 g 六次甲基四胺。

试验所用仪器有:DF-101S 型油浴锅,巩义泰洪升仪器厂;CPA225D 型微量分析天平,德国赛多利斯公司;DZF-6020AB 型真空干燥箱,上海坤天实验室仪器;NEXUS FTIR 型红外光谱仪,美国尼高力公司;Reference 600 型电化学工作站,美国 Gamry 公司;HETACHIS-4800 型扫描电子显微镜,日本 HETACHI。

1.2 试验合成

CS-N-MB 的合成路线如图 1 所示。将曲酸(KA)与氯化亚砷按物质的量之比 1:4 反应生成氯代曲酸(KA-Cl),用石油醚洗涤,在沸水中重结晶得到纯化氯代曲酸。将一定量的氯代曲酸和 N-甲基哌嗪溶解在 150 mL 甲醇和 10 mL 甲醛水溶液中,室温下快速搅拌,大约 20 min 反应完成,生成褐色沉淀。过滤收集沉淀,用无水甲醇洗涤,得到氯代曲酸曼尼希

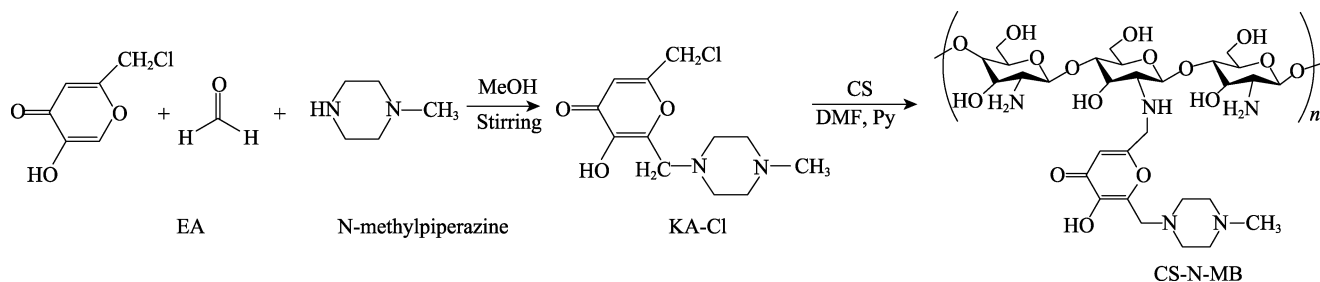


图 1 CS-N-MB 的合成路线
Fig.1 The synthesis route of CS-N-MB

碱 (MB)。将制备得到的 MB 和 CS 以 1.5 : 1 的物质的量之比分别溶于 50 mL 二甲基甲酰胺中。将 CS 溶液缓慢滴加在 MB 溶液中, 然后加入一定量的吡啶, 持续搅拌反应 4 h。加入过量二甲基酮终止反应, 抽滤, 得固体沉淀。以二甲基酮作为提取液索氏提取 24 h, 除去 DMF, 最后在真空中干燥, 得到 CS-N-MB 产品^[12]。

1.3 电化学测试

电化学测试采用三电极体系, 包括 N80 钢样品 (工作电极)、铂片 (辅助电极) 和饱和甘汞电极 (参比电极)。在进行测试之前, 连续测量 1 h 工作电极电位, 获得稳定的开路电位 (OCP)。电化学阻抗谱测量激励信号为幅值 10 mV 的正弦波, 测试频率为 0.1 Hz~1 000 kHz。动电位极化曲线测量扫描电位为 -0.15~0.15 V (vs. OCP), 扫描速度为 0.2 mV/s。所有试验至少重复测量 3 次。根据阻抗谱与极化曲线测试, 计算缓蚀效率, 见式 (1)、(2)^[13-15]:

$$\eta_Z = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^0}{R_{ct}^{inh}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_T = \frac{J_{corr}^0 - J_{corr}^{inh}}{J_{corr}^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η_Z 、 η_T 为缓蚀率; R_{ct}^0 、 R_{ct}^{inh} 分别为未添加和添加缓蚀剂时电荷转移电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$; J_{corr}^0 、 J_{corr}^{inh} 分别为未添加和添加缓蚀剂时的腐蚀电流密度, A/cm^2 。

1.4 质量损失测试

用无水乙醇和丙酮清洗金属挂片, 烘干后称取其质量, 分别置于未添加和添加不同浓度缓蚀剂的 15% (质量分数) 盐酸溶液中, 在室温下分别放置 24、72 h。取出挂片后, 用酸洗液洗去腐蚀产物, 再用无水乙醇和丙酮清洗, 干燥, 称量, 记录试验前后钢片的质量变化, 重复试验 3 次, 用质量变化平均值按式 (3) 和 (4) 计算缓蚀剂的缓蚀效率。

$$r_{corr} = \frac{(m - m_t) \times 10^6}{S \times t} \quad (3)$$

$$\eta_l = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{\Delta m_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: r_{corr} 为腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m 、 m_t 为试验前后钢片的质量, g; S 为钢片总面积, m^2 ; t 为试验

时间, h; η_l 为缓蚀效率; Δm_0 、 Δm_1 为未添加和添加缓蚀剂试验后钢片的质量损失, g。

1.5 扫描电镜测试

将 N80 钢片置于 15% 盐酸溶液中 72 h 后, 用去离子水清洗钢片表面, 利用冷空气鼓风机干燥。使用 HETACHIS-4800 型扫描电子显微镜观测钢片表面形貌。

1.6 量子化学计算

基于密度泛函理论 (DFT) 的量子化学计算方法, 对 CS-N-MB 单体单元的分子结构进行优化。选用 GGA-PBE 函数, 热拖尾效应值为 0.005 Ha, 实空间截断半径值为 0.37 nm, 所有计算均考虑自旋非限制性, 得到 CS-N-MB 的优化构型和相应的量子化学参数。所有量子化学计算采用 Materials Studio 软件中的 DMol³ 模块完成。

1.7 分子动力学模拟

采用分子动力学模拟研究 CS-N-MB 在 N80 钢表面的吸附过程。首先用 Fe(0 0 1) 面构建周期为 9×9 的超晶胞基底^[16], 在该基底上构建一个包含 500 个水分子和 1 个 CS-N-MB 分子的溶液相, 并在溶液相上方添加一个厚 2 nm 的真空层。然后固定基底 Fe 原子, 对该模型进行几何优化, 在 298 K 用 NVT 系综和 COMPASS 力场进行分子动力学模拟, 模拟计算的截断半径值为 1.25 nm, 模拟总时长为 2 ns, 时间步长为 1 fs。所有分子动力学计算采用 Materials Studio 软件中的 Forcite 模块完成。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

CS 和 CS-N-MB 分子的红外光谱如图 2 所示。3 400 cm^{-1} 左右的宽峰为 O—H 伸缩震动以及分子内和分子间氢键的特征吸收峰。1 659、1 592、1 324 cm^{-1} 为 CS 的 3 个典型酰胺谱带, 表明该 CS 的脱乙酰度超过 70%^[17]。1 155 cm^{-1} 为 C—O—C 不对称伸缩峰。CS-N-MB 红外光谱中 1 213 cm^{-1} 处的特征峰代表分

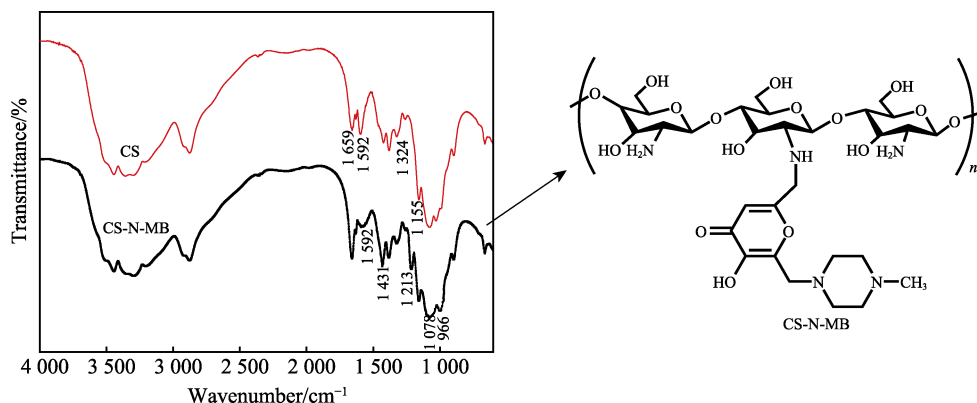


图2 CS分子和CS-N-MB分子的红外光谱
Fig.2 IR spectra of CS and CS-N-MB

子含有曲酸中的5-羟基吡喃酮基的C=O,表明氯代曲酸-曼尼希碱通过共价键连接到了CS分子上。与CS分子相比,合成产物在 1592 cm^{-1} 处的峰消失,而 1078 、 996 cm^{-1} 处的峰表明C—O存在, 3000 cm^{-1} 以上的N—H和O—H吸收小于CS分子, 1431 cm^{-1} 处C—N加强。 890 cm^{-1} 对应的 β -吡喃型糖苷键的吸收峰变化不大,说明合成后CS分子的基本骨架结构没有改变。

2.2 壳聚糖曼尼希碱缓蚀剂性能评价

2.2.1 极化曲线法

N80钢在CS-N-MB用量分别为0、50、100、200、300、400 mg/L的腐蚀溶液中的极化曲线如图3所示,相应参数见表1。结果显示,加入缓蚀剂后,阴极电流和阳极电流均减小,说明CS-N-MB抑制了金属阴极析氢反应和阳极溶解反应。同时, E_{corr} 均向负方向移动,其中最大偏移量为添加200 mg/L CS-N-MB时,其 E_{corr} 为 -458 mV ,较空白的 E_{corr} 降低了32 mV,偏移值小于85 mV,表明该缓蚀剂为混合型缓蚀剂^[18]。与空白样品相比,添加缓蚀剂后,体系的腐蚀电流大幅减小。由此可以推测CS-N-MB分子在金属表面形成了保护膜,减少了腐蚀介质与金属的接触,阻碍了金属的腐蚀。

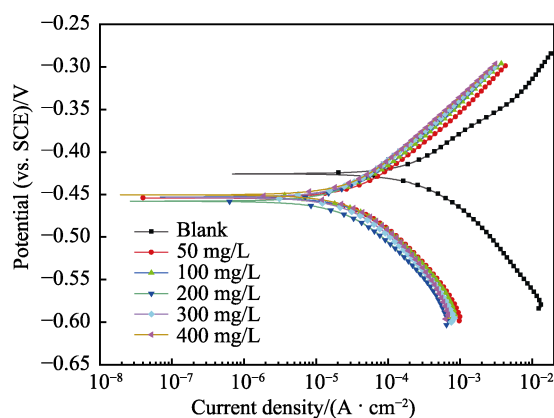


图3 N80钢在添加不同浓度缓蚀剂腐蚀溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of N80 steel in corrosion solutions with different concentrations of corrosion inhibitors

2.2.2 电化学阻抗谱法

N80钢在不同CS-N-MB用量的15% HCl溶液中的电化学阻抗图谱如图4所示。添加缓蚀剂前后, Nyquist和Bode图形状相似,表明缓蚀剂的存在没有改变钢片的腐蚀机理。在整个频率范围内只有1个峰,表明N80钢片表面只存在1种腐蚀形式。与空白对照组相比,添加缓蚀剂后,相位角向负方向移动,说明缓蚀剂在

表1 N80钢电极在不同浓度缓蚀剂CS-N-MB的15%盐酸溶液中极化曲线参数
Tab.1 Polarization curve parameters of N80 steel electrode in 15% hydrochloric acid solution with different concentration of CS-N-MB corrosion inhibitor

Concentration/(mg·L ⁻¹)	E_{corr} (vs. SCE)/mV	β_a /(mV·dec ⁻¹)	$-\beta_c$ /(mV·dec ⁻¹)	i_{corr} /($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\eta/\%$
Blank	-426	70.3	74.6	26.4	—
50	-454	74.1	89.2	4.35	83.52
100	-453	78.5	89.2	4.04	84.70
200	-458	75.3	81.1	2.57	90.27
300	-453	78.5	86.9	3.26	87.65
400	-450	85.5	96.4	4.02	84.77

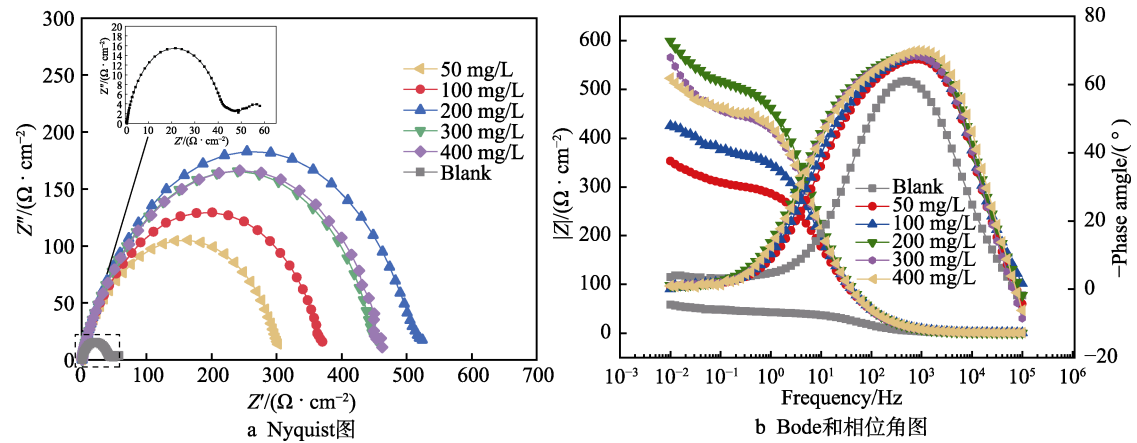


图 4 N80 钢在不同浓度缓蚀剂溶液中的 Nyquist、Bode 和相位角图
Fig.4 Nyquist (a) and Bode (b) diagrams of N80 steel in corrosion inhibitor solutions of different concentrations

金属表面形成了一层缓蚀剂分子膜来抑制金属的腐蚀。在缓蚀剂加量为 200 mg/L 以下时, 随着缓蚀剂添加量的增加, 阻抗谱逐渐增大。这是由于 CS-N-MB 分子中的 N、O 原子含有大量未公用电子对, 它们通过与 Fe 原子结合, 增大了吸附膜的稳定性, 且缓蚀剂加量越大, 保护膜越完整。在缓蚀剂加量超过 200 mg/L 时, 阻抗谱随着缓蚀剂添加量的增加而减小。这是由于较大的 CS-N-MB 分子结构导致分子之间存在位阻效应, 过量的缓蚀剂分子阻碍了其在金属表面的吸附。

如图 5 所示, 利用等效电路图来拟合电化学阻抗谱, 可以得到溶液电阻 R_s 、电荷转移电阻 R_{ct} 、双层电容 CPE_{dl} 和缓蚀效率 η 等动力学参数。其中 CPE_{dl} 可由式 (5) 计算。

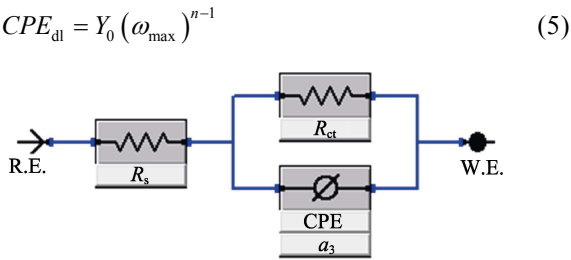


图 5 Nyquist 图的等效电路
Fig.5 Equivalent circuit model of Nyquist plots

由表 2 数据可以看出, 加入 CS-N-MB 缓蚀剂后, 双电容层电容减小, 这是因为缓蚀剂分子的介电常数小于水分子的介电常数, 缓蚀剂分子在金属表面形成了保护膜。

2.2.3 失重法

N80 钢在不同 CS-N-MB 用量的 15% HCl 溶液中的常压腐蚀质量损失情况见表 3。当浸泡时间为 24 h 时, 随着 CS-N-MB 浓度的增大, 挂片腐蚀速率先减小、后增大, 即缓蚀效率先增加、后减小。这可能是因为较低浓度时, 缓蚀剂分子未能完整覆盖金属表面, 随着缓蚀剂加量的不断增加, 缓蚀剂膜逐渐完全覆盖金属表面, 缓蚀效率增加。当缓蚀剂用量超过 200 mg/L 时, CS-N-MB 分子间的位阻效应阻碍了其在金属表面的吸附, 因此缓蚀效率下降。当缓蚀剂加量为 200 mg/L 时, 缓蚀效率最佳, 可达 88.44%。其规律与短时间的电化学测试结果相符。当浸泡时间为 72 h 时, 随着 CS-N-MB 浓度的增大, 挂片的腐蚀速率逐渐减小, 并趋于稳定, 及缓蚀效率先增加、后趋于稳定。这可能是因为长时间的浸泡中, 金属表面因位阻效应掉落的缓蚀剂分子又逐渐稳定吸附在金属表面, 趋于形成完整的缓蚀剂分子保护膜。

表 2 不同浓度 CS-N-MB 在 15% 盐酸溶液中腐蚀的电化学阻抗参数
Tab.2 Electrochemical impedance spectroscopy parameters of CS-N-MB corrosion in 15% hydrochloric acid solution with different concentrations.

Concentration/(mg·L ⁻¹)	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	f	$Y_0/(10^{-6} \text{ S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n	CPE_{dl}	$\eta/\%$
Blank	0.708 9	21.65	280.5	0.816 6	113.926 222 8	—
50	0.929 7	163.5	114.6	0.810 3	30.751 448 55	83.52
100	0.900 2	201.4	113.2	0.808 4	28.804 302 97	84.70
200	0.822 5	254.6	111	0.813 4	28.018 793 99	90.27
300	0.869 4	240	114.3	0.816 3	29.797 222 47	87.65
400	0.703 9	211.2	108.6	0.818 4	29.424 964 42	84.77

表 3 挂片在含不同浓度缓蚀剂的 15%盐酸溶液中的质量损失情况
Tab.3 Weight loss of hanging tablets in 15% hydrochloric acid solutions containing different concentrations of corrosion inhibitors

$C/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	24 h $\Delta W/\text{g}$	Corrosion rate $/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$	72 h $\Delta W/\text{g}$	Corrosion rate $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
Blank	0.074 85	251.512	—	0.355 70	398.409	—
50	0.022 05	74.092	70.54	0.079 85	89.438	77.55
100	0.015 00	50.403	79.96	0.076 30	85.461	78.54
200	0.008 65	29.066	88.44	0.047 15	52.811	86.74
300	0.016 50	55.443	77.96	0.045 85	51.355	87.11
400	0.020 45	68.716	72.68	0.044 05	49.339	87.62

2.2.4 表面形貌分析

N80 钢片在添加以及未添加缓蚀剂的 15%盐酸溶液中浸泡 72 h 前后的表面形貌如图 6 所示。从图 6a 中可以看出,在未进行腐蚀前,N80 钢片表面平滑均匀,仅有金属切割痕迹;而未添加缓蚀剂的钢片表面存在大量的腐蚀坑,侵蚀严重(见图 6b)。图 6c、d 分别表示为在 15%盐酸溶液中添加 200、400 mg/L 缓蚀剂后 N80 钢的表面腐蚀形貌,可以看出,钢片表面腐蚀坑较少,变得稍平滑。这表明 CS-N-MB 缓蚀剂的添加减缓了 N80 钢腐蚀程度,其结果与质量损失数据相符。

2.3 量子化学计算

2.3.1 前线轨道分布

CS 与 CS-N-MB 分子的几何优化结构以及前线轨道分布见表 4。CS 分子的 HOMO 和 LUMO 轨道主

要集中在六元环结构和氧原子上。CS-N-MB 分子的 HOMO 轨道主要分布在哌嗪环上,LUMO 轨道分布在哌嗪环与 CS 结构环上。可以看出,CS 与 CS-N-MB 分子的前线分子轨道主要分布在环状结构上。这可能是因为环上的非氢原子几乎在同一平面上,且存在肩并肩的 π 电子,所以环上原子易形成 sp^2 杂化,即形成共轭 π 键增强了分子的反应活性。

能量带隙 ($\Delta E=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$) 是评价缓蚀剂分子缓蚀性能的重要参数,其中 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 分别为分子的最高和最低未占据轨道能量。 ΔE 反映了分子的稳定性,可用于分析缓蚀剂与金属发生结合的难易程度。同类缓蚀剂中, ΔE 值越小,缓蚀性能越好^[19]。由计算可得,CS 和 CS-N-MB 分子的能量带隙分别为 $\Delta E_{\text{CS}}=6.100$ eV 而 $\Delta E_{\text{CS-N-MB}}=2.859$ eV,表明接枝 MB 以后,CS 衍生物的能量带隙变小,更易与金属作用,从而增强缓蚀效果。

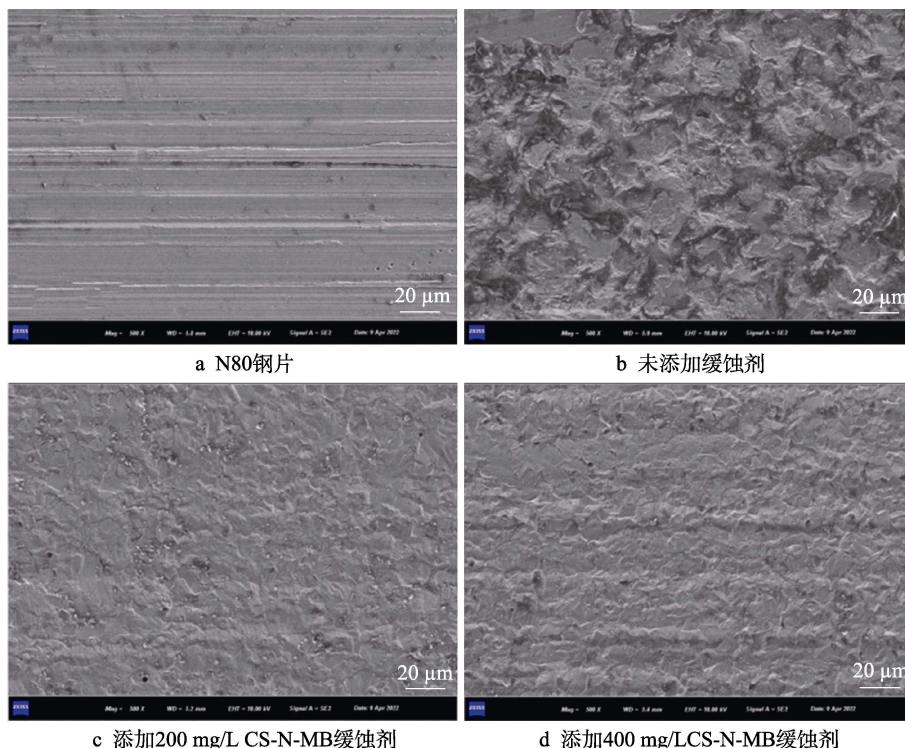


图 6 N80 钢片腐蚀前后形貌照片

Fig.6 The Sem images of surface before and after corrosion of N80 steel: a) N80 steel sheet; b) N80 steel without corrosion inhibitor; c) add 200 mg/L CS-N-MB corrosion inhibitor; d) add 400 mg/L CS-N-MB corrosion inhibitor

表 4 几何优化结构与前线分子轨道密度分布
Tab.4 Geometrically optimized structure diagram and frontier molecular orbital density distribution

	Structure	HOMO	LUMO
CS			
CS-N-MB			

2.3.2 局部反应活性

CS 和 CS-N-MB 分子结构中典型原子的 Fukui 指数、密立根电荷分布和分子前线轨道在整个分子中的占比见表 5。CS 分子中 O₅、O₉ 和 O₁₀ 的亲电 Fukui 指数较大, 这 3 个原子的给电子能力较强, 亲电性较强。O₉ 和 O₁₀ 的亲核 Fukui 指数也比较大, 夺电子能力较强, 亲核性较强。同时, O₉ 和 O₁₀ 原子带有较多的负电荷, 且 O₉ 原子的 HOMO 轨道在整个 CS 分子的 HOMO 轨道中占比较大, 这表明 O₉ 原子在亲电反应和亲核反应中活性较大, 是 CS 分子的反应活性中心。在 CS-N-MB 分子中, N₂₅ 和 N₁₁ 的亲电 Fukui 指数较大, O₂₀、C₁₅ 和 C₁₃ 的亲核 Fukui 指数较大。在这些活性原子中, N₁₁ 的轨道占比较小, 因此 N₁₁ 不是 CS-N-MB 分子中的亲电活性位点。

2.3.3 分子静电势

通过计算分子静电势, 分析缓蚀剂亲核反应和亲电反应位点, 如图 7 所示。分子静电势中红色到绿色

区域静电势为正值, 该区域电子密度较高, 表现为负电性, 即倾向于发生亲核反应。绿色到蓝色区域静电势为负值, 该区域电子密度较低, 表现正电性, 即倾向于发生亲电反应。CS 在 N、O 原子处的静电势较大, 表明 N、O 原子处易发生亲核反应。CS-N-MB 分子中除 N、O 原子外, 含双键、O 原子的六元环处的静电势较大, 并且 CS-N-MB 分子整体的静电势比 CS 分子大, 这表明 CS-N-MB 分子的反应活性要强于 CS 分子。

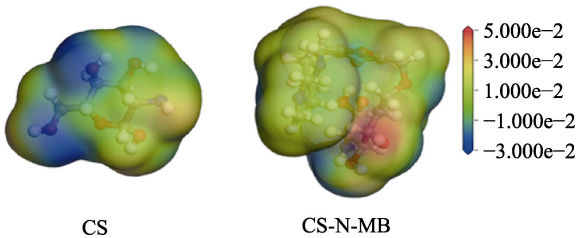


图 7 壳聚糖分子与 CS-N-MB 分子的分子静电势
Fig.7 Molecular electrostatic potential of chitosan and CS-N-MB

表 5 缓蚀剂分子的 Fukui 指数、Mulliken 电荷分布以及前线轨道系数
Tab.5 Fukui index, Mulliken charge distribution and frontier orbital coefficient of corrosion inhibitor molecule

Molecule	Atom	$f_{(k)}^+$	$f_{(k)}^-$	Charge	χ_{HOMO}^r	χ_{LUMO}^r
CS	O ₉	0.011	0.097	-0.514	0.108 959 9	0.004 659 9
	O ₁₀	0.01	0.073	-0.532	0.087 240 9	0.015 883 1
	O ₅	0.003	0.126	-0.486	0.265 087	0.007 826 5
	N ₁₁	-0.103	0.075	-0.426	0.137 938 9	0.207 763 3
	C ₄	-0.026	-0.016	0.411	0.031 714	0.055 042 1
	C ₂	-0.016	-0.018	0.189	0.035 185 4	0.004 476 6
CS-N-MB	O ₂₀	0.114	0.026	-0.555	3.724 73×10 ⁻⁵	0.144 245 61
	C ₁₅	0.103	0.005	0.312	2.896 54×10 ⁻⁸	0.207 959 37
	C ₁₃	0.102	0	0.309	1.614 28×10 ⁻⁵	0.215 539 8
	C ₁₇	0.079	-0.013	0.248	0.000 115 177	0.131 380 21
	N ₂₅	0.002	0.097	-0.255	0.630 810 527	0.000 972 48
	N ₁₁	0.001	0.095	-0.39	0.001 715 687	2.026 23×10 ⁻⁵
	N ₂₂	-0.014	0.057	-0.285	0.001 568 34	0.018 703 63

2.4 分子动力学模拟

2.4.1 缓蚀剂分子的吸附能

通过计算非共价键吸附能来判断缓蚀剂分子在金属表面的吸附稳定性。CS 和 CS-N-MB 分子在金属表面运动达到平衡时,其吸附构型和非键相互作用能

变化(1 800~2 000 ps)如图 8 和图 9 所示。此时的非键相互作用能代表平衡状态时缓蚀剂与金属表面的物理吸附能。经过计算得 CS 的平均物理吸附能为 $-9.051\ 3\ \text{eV}$, CS-N-MB 的平均物理吸附能为 $-65.833\ 3\ \text{eV}$,表明 CS-N-MB 在金属表面的成膜稳定性明显优于 CS 分子。

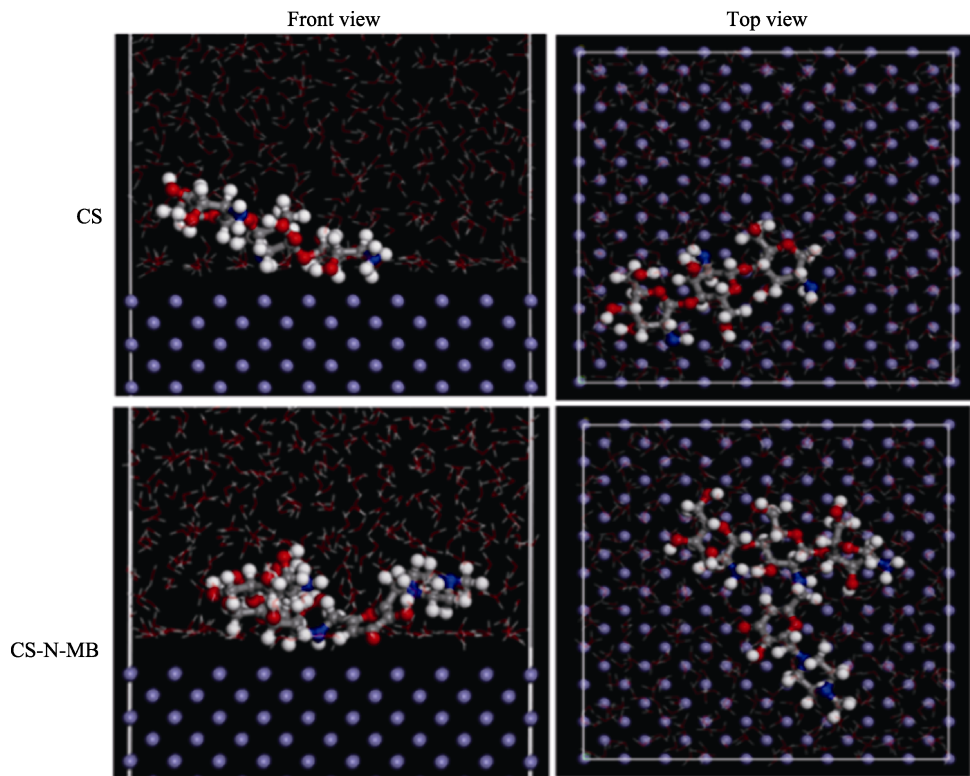


图 8 CS 分子和 CS-N-MB 分子在水中的吸附构型

Fig.8 Adsorption configurations of CS and CS-N-MB molecules in water

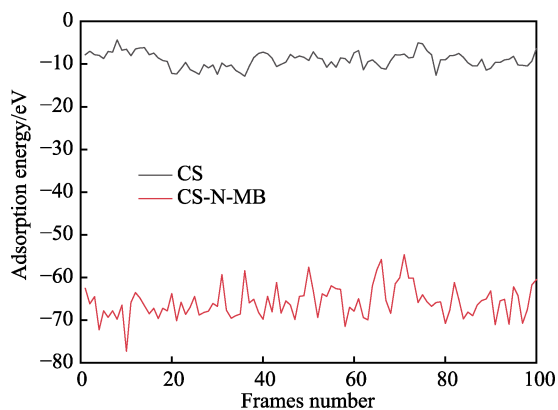


图 9 CS 和 CS-N-MB 分子的吸附能

Fig.9 Adsorption energy of CS and CS-N-MB molecules

2.4.2 水分子均方位移

通过计算含有 CS 和 CS-N-MB 体系中水分子的均方位移来判断腐蚀粒子的扩散速率。平衡状态下水分子的均方位移曲线及线性拟合如图 10 所示。当体系中含有缓蚀剂时,MSD 曲线斜率为 2.05,表明 CS 分子的存在阻碍了水分子的位移,一定程度上抑制了金属腐蚀。当体系中含有 CS-N-MB 时,MSD 曲线斜率为 1.15,此时体系中水分子的扩散速度最小,证明该情况下缓蚀效果最好。

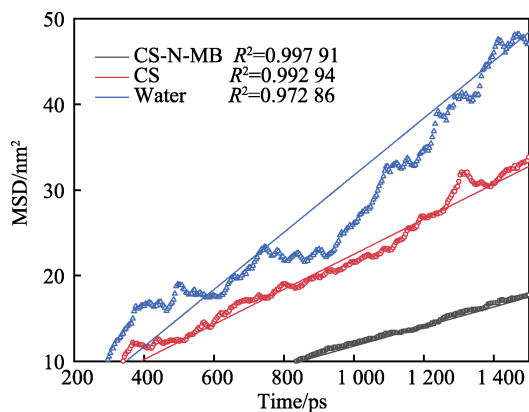


图 10 含有 CS 分子、CS-N-MB 分子体系水分子的均方位移

Fig.10 The mean azimuth shift of water molecules in CS molecule and CS-N-MB molecule system

3 结论

本文通过曲酸与 N-甲基哌嗪合成曼尼希碱, 再将合成的曼尼希碱接枝在壳聚糖上, 合成了新型的哌嗪类曼尼希碱壳聚糖缓蚀剂。通过失重法和电化学法评价了其缓蚀性能, 并运用分子模拟中的量化计算和分子动力学模拟研究了 CS 和 CS-N-MB 分子的活性位点、吸附能以及缓蚀机理。主要结论如下:

1) 在 15% 盐酸酸化环境下, 当 CS-N-MB 缓蚀剂添加质量浓度小于 200 mg/L 时, 随着缓蚀剂添加量的增加, 对 N80 钢的腐蚀抑制能力逐渐增加。当缓蚀剂加量超过 200 mg/L, 浸泡时间小于 24 h 时, 缓蚀剂对 N80 钢的腐蚀抑制能力略微减弱; 当浸泡时间为 72 h 时, 缓蚀剂对 N80 钢腐蚀的抑制能力逐渐趋于稳定, 缓蚀效率最高可达 87.62%。

2) 电化学阻抗谱分析表明, CS-N-MB 分子在 N80 钢表面形成了吸附膜, 抑制了腐蚀过程中的电荷转移。极化曲线分析表明, CS-N-MB 分子为混合型缓蚀剂。

3) 通过分子模拟量化计算可知, CS-N-MB 分子的主要吸附活性位点在 N、O 原子以及环状结构处。分子动力学模拟表明, CS-N-MB 分子在金属表面的吸附能大于 CS 分子, 改性提高了缓蚀效率。体系中含有 CS-N-MB 分子时, 腐蚀粒子的位移能力减弱, 抑制了金属的腐蚀。

参考文献:

- [1] JIA Zhi-shen, SHEN Dong-feng, XU Wei-liang. Synthesis and Antibacterial Activities of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan[J]. Carbohydrate Research, 2001, 333(1): 1-6.
- [2] EDUOK U M, KHALED M M. RETRACTED ARTICLE: Corrosion Protection of Steel Sheets by Chitosan from Shrimp Shells at Acid pH[J]. Cellulose, 2014, 21(5): 3139-3143.
- [3] RABIZADEH T, KHAMENEH ASL S. Chitosan as a Green Inhibitor for Mild Steel Corrosion: Thermodynamic and Electrochemical Evaluations[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(4): 738-748.
- [4] CHEN N L, KONG P P, FENG H X, et al. Corrosion Mitigation of Chitosan Schiff Base for Q235 Steel in 1.0M HCl[J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2019, 5(1): 1-8.
- [5] ELSAEED S M, EL TAMANY E S H, ASHOUR H, et al. Corrosion and Hydrogen Evolution Rate Control for X-65 Carbon Steel Based on Chitosan Polymeric Ionic Liquids: Experimental and Quantum Chemical Studies[J]. RSC Advances, 2018, 8(66): 37891-37904.
- [6] SRIVASTAVA V, CHAUHAN D S, JOSHI P G, et al. PEG-Functionalized Chitosan: A Biological Macromolecule as a Novel Corrosion Inhibitor[J]. Chemistry Select, 2018, 3(7): 1990-1998.
- [7] CHAUHAN D S, SRIVASTAVA V, JOSHI P G, et al. PEG Cross-Linked Chitosan: A Biomacromolecule as Corrosion Inhibitor for Sugar Industry[J]. International Journal of Industrial Chemistry, 2018, 9(4): 363-377.
- [8] 吕祥鸿, 张晔, 闫亚丽, 等. 两种新型曼尼希碱缓蚀剂的性能及吸附行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(1): 31-37.
- [9] LV Xiang-hong, ZHANG Ye, YAN Ya-li, et al. Performance Evaluation and Adsorption Behavior of Two New Mannich Base Corrosion Inhibitors[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(1): 31-37.
- [9] 鄢明雄. 一种杂环类曼尼希碱在次氯酸根溶液中对碳钢的缓蚀性能[J]. 精细石油化工, 2019, 36(3): 65-68.
- [9] YAN Ming-xiong. Inhibition Performance of a Heterocyclic Mannich Base on Carbon Steel in Hypochlorite Solution[J]. Speciality Petrochemicals, 2019, 36(3): 65-68.
- [10] 郭文姝, 丛玉凤, 黄玮, 等. 曼尼希碱型缓蚀剂的合成及缓蚀作用的评价[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(12): 97-102.
- [10] GUO Wen-shu, CONG Yu-feng, HUANG Wei, et al. Synthesis of Mannich Base Inhibitor and Their Effectiveness Against Corrosion[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2018, 49(12): 97-102.
- [11] JEEVA M, PRABHU G V, BOOBALAN M S, et al. Interactions and Inhibition Effect of Urea-Derived Mannich Bases on a Mild Steel Surface in HCl[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(38): 22025-22043.
- [12] LIU Xiao-li, XIA Wen-shui, JIANG Qi-xing, et al. Chitosan Oligosaccharide-N-Chlorokojic Acid Mannich Base Polymer as a Potential Antibacterial Material[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 182: 225-234.
- [13] CHAUHAN D S, ANSARI K R, SOROUR A A, et al. Thiosemicarbazide and Thiocarbohydrazide Functionalized Chitosan as Ecofriendly Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1747-1757.
- [14] SOLMAZ R. Investigation of the Inhibition Effect of 5-((E)-4-Phenylbuta-1, 3-Dienylideneamino)-1, 3, 4-Thiadiazole-2-Thiol Schiff Base on Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3321-3330.
- [15] SOLMAZ R, KARDAŞ G, ÇULHA M, et al. Investigation of Adsorption and Inhibitive Effect of 2-Mercaptothiazoline on Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Media[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(20): 5941-5952.

(下转第 157 页)