

聚合物缓蚀剂对碳钢缓蚀作用的机理研究

曾建平^{1,2}, 陈红玉¹

(1. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051; 2. 南京理工大学 化学系, 江苏 南京 210094)

摘要:用分子动力学模拟计算了聚天冬氨酸 PASP、聚环氧琥珀酸 PESA 和水解聚马来酸酐 HPMA 3 种聚合物缓蚀剂与 Fe(110) 和 Fe(001) 面在水溶液和无水条件下的相互作用。结果表明:3 种聚合物缓蚀剂与 Fe 晶面的结合能排序由大到小均为 PESP > HPMA > PESA; 缓蚀剂与 Fe(110) 晶面的结合能要大于 Fe(001) 面。水溶液中聚合物缓蚀剂的形变能总体要小于无水体系中的形变能, 水分子的存在削弱了缓蚀剂的形变程度。从对关联函数 $g(r)$ 的分析表明, Fe 原子分别与聚合物缓蚀剂和水分子中的 O 原子形成了非键作用。溶剂化效应在模型构建时存在着不可忽略的影响。这些结果的获得可以为新型缓蚀剂的开发提供理论指导。

关键词:聚合物缓蚀剂; 分子动力学; 结合能; 形变能; 对关联函数

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5322(2012)03-0001-05

循环冷却水系统中金属的腐蚀, 不仅影响了原有金属的光泽, 而且带来了很大的经济损失。为了抑制金属的腐蚀, 各类缓蚀剂被广泛地使用。随着人们环保意识的增强, 磷系水处理缓蚀剂的生产 and 应用将受到限制^[1], 而以无磷的水处理剂, 如可生物降解全有机系列缓蚀剂等绿色缓蚀剂所取代, 缓蚀剂开始向无磷、低磷方向发展。聚合物缓蚀剂是无毒、无公害, 易生物降解的新型绿色缓蚀剂。以往对缓蚀剂的性能研究大多是从实验中获得^[2-6], 这需要大量人力、物力和财力等。阻垢缓蚀剂的性能评价及其作用机理研究是循环冷却水处理基础研究中的关键课题, 因涉及复杂的物理化学过程, 目前学术界对此尚无一致见解^[7-10]。随着计算机技术的发展, 对缓蚀剂的性能研究借助于分子动力学模拟^[11-16]的方法越来越多。这些研究虽取得了一定的进展, 但研究的缓蚀剂都是小分子, 没有涉及到聚合物缓蚀剂, 部分研究只是在无水(真空)条件下进行模型构建, 与缓蚀剂的实际使用条件不符; 也有部分在水溶液中的分子动力学研究, 但是没有揭示水分子存在对缓蚀作用的影响。本课题主要是利用 Material Studio 4.4 软件对聚合物缓蚀剂水解聚马来酸酐(HPMA)、聚环氧琥珀酸(PESA)和聚天冬氨酸

(PASP) 与碳钢的缓蚀作用进行分子动力学(MD)模拟研究。比较无水条件(真空)和水溶液中聚合物缓蚀剂与碳钢的借助结合能、形变能和对关联函数, 寻找作用规律, 探讨缓蚀剂对碳钢的缓蚀机理, 揭示水分子对缓蚀剂与碳钢相互作用的影响, 为新型缓蚀剂的研发提供理论指导。

1 模型构建与模拟方法

本文以工业循环冷却水系统中常用的聚合物缓蚀剂为研究对象, 而循环冷却水系统中的设备大都是碳钢材料, 其主要化学成分是 Fe, 因此在构建模型时直接构建 Fe 晶体来进行模拟。本计算模拟采用 Material Studio 5.0 软件中的 COMPASS 力场, 具体表达方式见文献[17]。由文献[11, 12]可知 Fe(110) 和 Fe(001) 面是 Fe 晶体的主要生长面。在 Amorphous Cell 模块中分别无水条件和水溶液(200 水分子)中构建聚合物的无定型晶胞, 考虑到常用的聚合物缓蚀剂分子量都是在 2 000 ~ 3 000 左右, 故各目标聚合物分子构建时总聚合度都取 20, 其中常用的水解聚马来酸酐是通过 2/3 的马来酸酐发生了水解而聚合的, 故其水解部分的聚合度取 12, 而马来酸酐部分的聚合度取 8。然后与 Fe 不同晶面构建分层模型, 接

收稿日期: 2012-07-03

作者简介: 曾建平(1976-), 男, 江西乐安人, 副教授, 博士生, 主要研究方向为有关物质相互作用的分子模拟与计算。

着进行优化,得到 MD 模拟的初始构型,以水溶液中 HPMA 与 Fe(110) 面的相互作用为例,其 MD 模拟的初始构型见图 1a。鉴于本研究中压力因素的非关键性,故 MD 模拟采用正则系统(NVT),模拟在 Berendse 恒温热浴下进行,温度设为实际常用的 343 K。计算体系中时间步长为 1.0 fs,动力学模拟时为 3 000 ps,每 5 000 步记一次体系的轨迹^[18],HPMA 在水溶液中与 Fe(110) 面相互作用的 MD 模拟结果见图 1b。水溶液中聚合物缓蚀剂与 Fe 晶体相互作用的分子动力学模拟体系是否平衡由温度和能量平衡加以判别。一般认为,温度或能量的波动范围在 5% ~ 10% 以内,体系已达平衡。以 HPMA - H₂O - Fe(110) 模拟体系为例,其温度波动曲线见图 2。从图 2 可知,其

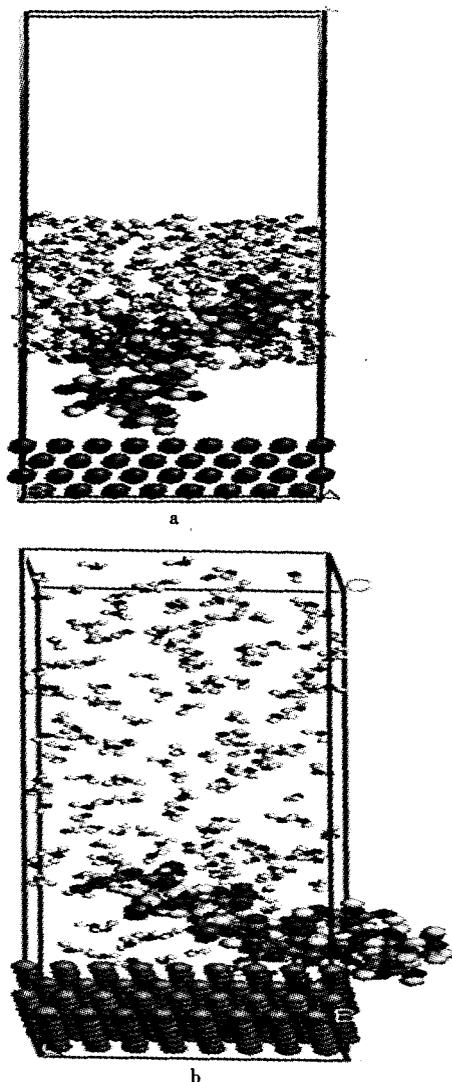


图 1 水溶液中 HPMA 与 Fe(110) 面的 MD 初始构型(a)和 MD 模拟结果(b)

Fig.1 Systems of HMPA with Fe (110) produced before (a) and after (b) MD simulation

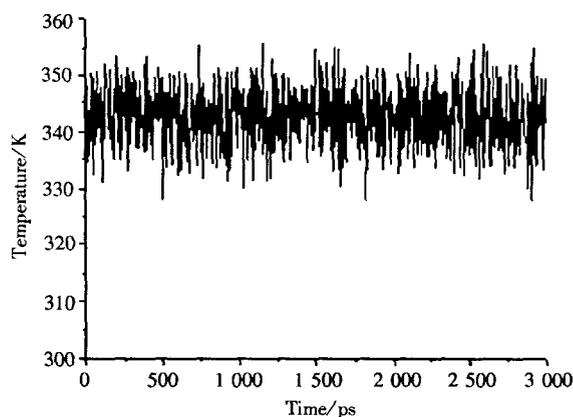


图 2 HPMA - H₂O - Fe(110) 模拟体系的温度和能量曲线(343 K)

Fig.2 Temperature fluctuation of HPMA - H₂O - Fe(110)

温度围绕(343 ± 15)K 上下波动,波动范围在 4.37%,表明该体系确已达平衡。其他聚合物缓蚀剂与铁不同晶面的相互作用体系的温度波动范围也在 10% 以内,说明也能达到类似的平衡。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂分子与铁晶面的结合能

缓蚀剂分子与 Fe 晶面之间的相互作用能(ΔE)定义^[19]为: $\Delta E = E_{\text{complex}} - (E_{\text{Fe}} + E_{\text{inhibitor-bind}})$,其中, E_{complex} 为缓蚀剂分子与 Fe 晶面结合体系的总能量, E_{Fe} 、 $E_{\text{inhibitor-bind}}$ 分别为缓蚀剂分子、Fe 晶面单点能,定义结合能为相互作用能负值,即 $E_{\text{bind}} = -\Delta E$, E_{bind} 越大,缓蚀剂分子与 Fe 晶面越容易结合而在金属 Fe 形成一层保护膜,有效地降低腐蚀介质与金属表面的接触,抑制金属 Fe 表面的腐蚀。在无水条件和水溶液中聚合物缓蚀剂分子在铁晶面上的结合能见表 1 和表 2。

从表 1 和表 2 可知,总体来说 $E_{\text{bind}}(001) < E_{\text{bind}}(110)$,且水溶液中和无水条件下聚合物缓蚀剂的缓蚀效果大小排列均为 PASP > HPMA > PE-SA,与 R. Cui 等^[4],马瑞廷等^[20]和张冰如等^[21]人报道的结果基本一致;同时,水溶液中聚合物与 Fe 晶体作用产生的结合能比无水时的结合能要小得多,说明聚合物缓蚀剂吸附后并不能完全突破水结构吸附于铁表面,而使得缓蚀效果不佳,即水分子的存在影响了聚合物缓蚀剂与 Fe 晶体的相互作用。

2.2 形变能的计算

从图 1a 和图 2b 可以看出聚合物分子在 Fe 晶面上的形变发生相互作用,会引起聚合物分子的形变,其形变程度由形变能 $\Delta E_{\text{deformation}}$ ^[22] 衡量:

$\Delta E_{\text{deformation}} = E_{\text{inhibitor-bind}} - E_{\text{inhibitor}}$,其中 $E_{\text{inhibitor}}$ 是指在自由状态下聚合物缓蚀剂的能量。表 1、表 2 列出了在无水条件和水溶液中聚合物缓蚀剂在 Fe 晶面上的形变能。

表 1 无水条件下聚合物缓蚀剂的结合能与形变能

Surfaces	Inhibitors	E_{complex}	$E_{\text{inhibitor-bind}}$	E_{Fe}	$E_{\text{inhibitor}}$	E_{bind}	$E_{\text{deformation}}$
(001)	HPMA	2 496.9	2 047.7	470.5	4 108.5	21.3	-2 060.8
	PASP	2 051.1	1 602.9	470.5	2 204.9	22.2	-602.0
	PESA	2 443.4	1 993.1	470.5	1 363.5	20.2	629.6
(110)	HPMA	2 487.4	2 550.5	-39.8	3 735.3	23.2	-1 184.8
	PASP	1 651.3	1 719.0	-39.8	2 000.3	27.8	-281.3
	PESA	1 977.8	2 031.9	-39.9	2 019.5	14.2	12.4

表 2 水溶液中聚合物缓蚀剂的结合能与形变能

Surfaces	Inhibitors	E_{complex}	$E_{\text{inhibitor-bind}}$	E_{Fe}	$E_{\text{inhibitor}}$	E_{bind}	$E_{\text{deformation}}$
(001)	HPMA	3 075.7	2 606.3	470.5	3 339.6	1.0	-733.3
	PASP	2 287.1	1 823.6	470.5	2 270.3	7.0	-446.7
	PESA	2 967.2	2 497.4	470.5	2 644.6	0.7	-147.2
(110)	HPMA	2 668.4	2 716.4	-39.8	4 480.2	8.2	-1 763.8
	PASP	1 762.7	1 826.4	-39.8	1 793.4	23.8	33.0
	PESA	2 019.7	2 059.5	-39.9	3 513.2	-0.1	-1 453.7

从表 1 和表 2 可知,聚合物缓蚀剂的能量在与 Fe 晶体发生相互作用的前后发生了很大变化,说明聚合物缓蚀剂发生了强烈的扭曲变形,即聚合物缓蚀剂在克服自身的形变而与 Fe 晶面紧密结合,从而阻止腐蚀介质与碳钢的结合,从而起到了缓蚀的作用。同一 Fe 晶面上,水溶液中聚合物缓蚀剂的形变能整体上要小于无水条件下的形变能,说明水分子的存在削弱了聚合物缓蚀剂分子的形变程度,这与 2.1 节结论一致。

2.3 对关联函数分析

对关联函数(PCF)即径向分布函数^[23] $g(r)$ 。 $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{polymer})}$ 和 $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{water})}$ 分别表示 Fe(Fe crystal) - O(Polymer) 和 Fe(Fe crystal) - O(water) 原子对之间的对关联函数,见图 3a、3b 和 3c。

从图 3a 中可以看出在 3.5Å 以内没有出现明显的强峰,说明无水和水溶液中 Fe(Fe crystal) - O(Polymer) 之间形成配位键的机会很小;在 3.5 ~ 20Å 以内,非键相互作用所占比重在不断加大,其中无水条件下,缓蚀剂分子的 O 原子与晶体中

的 Fe 原子的在此范围内的出现的概率要比在水溶液条件下的大,这说明水分子的存在使得缓蚀剂分子与 Fe 晶体的相互作用距离拉大了。从图 3b 可知,水溶液中,不同聚合物的 $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{polymer})}$ 峰的高低次序与结合能的排序一致,这与 3.1 节结合能的分析结果一致。从图 3c 可知,在水溶液中 $g(r)$ 的大小排序是 PESA > HPMA > PASP,这说明当有水存在时,水分子与 Fe 晶体的作用力中 PESA 最大,而 PASP 最小,即聚合物缓蚀剂要突破水结构吸附于铁表面时,PASP 最容易,而 PESA 最难,也就说缓蚀性能的大小顺序是 PASP > HPMA > PESA,也与 3.1 节结合能的分析结果相一致。从图 3c 还可以看出,在 3.5Å 以外没有出现明显的强峰,只是在不断上升,这说明在体系中水分子与 Fe 晶体形成了非键作用,说明溶剂化效应对体系的影响有不可忽略的作用。总之,在水溶液中聚合物缓蚀剂与碳钢发生缓蚀作用不是直接进行的,而是通过水分子间接地发生相互作用。

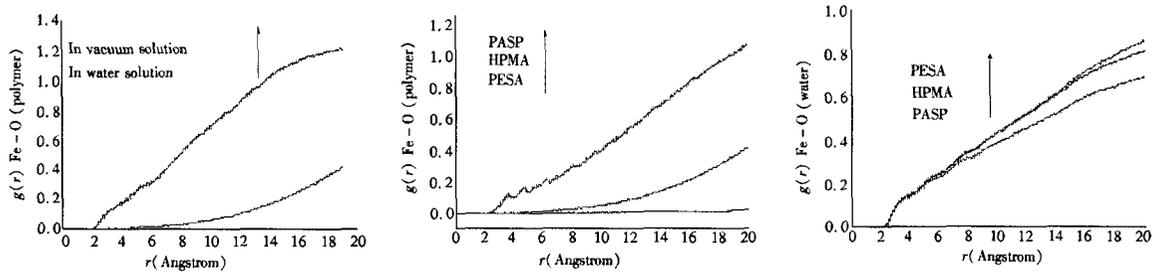


图3 不同条件下 HPMA 与 Fe 的 $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{polymer})}$ (a)、水溶液中不同聚合物的 $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{polymer})}$ (b) 和水溶液中不同聚合物的 $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{water})}$ (c)

Fig.3 Pair correlation functions $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{polymer})}$ (a) of HPMA-Fe under different conditions, $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{polymer})}$ (b), $g(r)_{\text{Fe-O}(\text{water})}$ (c) of different polymers in water solution

3 结论

①在无水体系和水溶液中,缓蚀剂的缓蚀能力由强到弱依次为 PASP > HPMA > PESA, 与 R. Cui^[4], 马瑞廷等^[20] 和张冰如等^[21] 人报道的结果基本一致。

②聚合物缓蚀剂在克服自身的形变而与 Fe 晶面紧密结合,从而阻止腐蚀介质与碳钢的结合,起到了缓蚀的作用。水溶液中缓蚀剂分子的形变

能明显小于无水体系中缓蚀剂分子的形变能。水分子的存在消弱了聚合物缓蚀剂分子的形变程度。

③聚合物缓蚀剂分子和水分子中的 O 原子分别与 Fe 晶体中的 Fe 原子之间形成了非键作用,且溶剂化效应在模型构建中存在着不可忽略的影响。在水溶液中聚合物缓蚀剂与碳钢发生缓蚀作用不是直接进行的,而是通过水分子间接地发生相互作用。

参考文献:

- [1] 舒红英,唐星华,覃毅. 无磷阻垢剂的研究进展[J]. 江西化工,2006(3):17-20.
- [2] Zhang H, David J. Study on Corrosion Inhibition Performance of PASP Composite on A3 Carbon Steel in Seawater[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012,164(33):33-36.
- [3] Plerce CC, Deck PD, Crovetto R, et al. Methods for inhibiting corrosion in aqueous media; US, 8021607[P]. 2011-09-20.
- [4] Cui R, Gu N, Lil C. Poly aspartic acid as a green corrosion inhibitor for carbon steel[J]. Materials Science, 2010,62(4):362-369.
- [5] Al-Sabagh AM, Abd-El-Bary HM, El-Ghazawy RA, et al. Corrosion inhibition efficiency of linear alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1M HCl[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2011,20(2):33-45.
- [6] Flores EA, Olivares O, Likhanova NV, et al. Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution[J]. Corrosion Science, 2011,53(12):3899-3913.
- [7] 张曙光. 有机阻垢缓蚀剂作用机理的理论研究[D]. 南京:南京理工大学,2006.
- [8] 周本省. 工业水处理技术[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2002.
- [9] 陆柱,蔡兰坤,陈中兴,等. 水处理药剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [10] 王睿,张岐,丁洁,等. 阻垢剂作用机理研究进展[J]. 化学工业与工程,2001,18(2):79-86,92.
- [11] Tang YM, Yang XY, Yang WZ, et al. Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole[J]. Corrosion Science, 2010,52:242-249.
- [12] Tang YM, Yang XY, Yang WZ, et al. A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Polarization, EIS and molecular dynamics simulations[J]. Corrosion Science, 2010,52:1801-1808.

- [13] 张曙光,陈瑜,王风云. 苯并三氮唑及其羧酸酯衍生物对铜缓蚀机理的分子动力学模拟研究[J]. 化学学报,2007,65(20):2 235 - 2 242.
- [14] 张曙光,陈瑜,王风云. 苯并三氮唑及其衍生物与氧化亚铜晶体相互作用的 MD 模拟[J]. 中国腐蚀与防护学报,2007,27(6):348 - 353.
- [15] Khaled KF. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles[J]. *Electrochimica Acta*, 2008,53:3 484 - 3 492.
- [16] Zhang S, Tao Z, Li W, et al. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid[J]. *Applied Surface Science*, 2009,255:6 757 - 6 763.
- [17] Sun H. COMPASS: An ab initio force - field optimized for condensed - phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998,102(38):7 338 - 7 364.
- [18] Zeng JP, Wang FH, Zhou C, et al. Molecular Dynamics Simulation on Scale Inhibition Mechanism of Polyepoxysuccinic Acid to Calcium Sulphate[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2012,25(2):219 - 225.
- [19] Zeng JP, Zhang JY, Gong XD. Molecular Dynamics Simulation of Interaction between Benzotriazoles and Cuprous Oxide Crystal[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011,963(1):110 - 114.
- [20] 马瑞廷,姜承志,丁保宏. 水解聚马来酸酐缓蚀分散性能的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2004,16(2):87 - 89.
- [21] 张冰如,李辉,李风亭. 聚环氧琥珀酸对碳钢的缓蚀协同效应的研究[J]. 工业水处理,2006,26(2):53 - 56.
- [22] Zeng JP, Zhang SG, Gong XD, et al. Molecular Dynamics Simulation of Interaction between Calcite Crystal and Phosphonic Acid Molecules[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010,28(3):337 - 343.
- [23] Zeng JP, Wang AM, Gong XD, et al. Molecular dynamics simulation of diffusion of Vitamin C in water solution[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012,30(1):115 - 120.

Mechanism Study on Corrosion Inhibition of Polymer Corrosion Inhibitors to Carbon Steel

ZENG Jian-ping^{1,2}, CHEN Hong-yu¹

(1. School of Bioengineering and Chemistry, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China;
2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu 210094, China)

Abstract: The inhibition performances of three kinds of polymers, such as polyaspartic acid (PASP), polyepoxysuccinic acid (PESA) and hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) to carbon steel can be simulated with molecular dynamics (MD) method in vacuum and in water solution. The interactions between 3 polymer corrosion inhibitors and Fe(110)、(001) have been calculated by the MD results. The results show that in vacuum and in water solution, the orders of binding energies and corrosion inhibitions of three kinds of polymer corrosion inhibitors to carbon steel are PASP > HPMA > PESA, and the binding energies of all configurations on the Fe (110) are greater than on the Fe (001) face. The deformation energy of polymer inhibitors in vacuum is greater than that in water. Water molecules make the deformation of the corrosion inhibitors weaker. Based on the analysis of pair correlation functions (PCFs), the non - bond interactions form between the O(polymer) - Fe(Fe crystal) and O(water) - Fe(Fe crystal) pairs. Solvent effect can not be neglected when the models are constructed. The results may provide theoretical supports for developing new inhibitors.

Keywords: polymer corrosion inhibitor; molecular dynamic; binding energy; deformation energy; pair correlation function

(责任编辑:沈建新)