

冷轧钢表面木薯淀粉接枝共聚物 自组装膜的缓蚀性能

刘安彬¹, 李向红², 谢小光¹, 李楠²

(1.云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650091; 2.西南林业大学 理学院, 昆明 650224)

摘要:目的 合成出木薯淀粉-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物(CS-PE-MMA)及运用自组装技术形成在柠檬酸中对钢具有良好缓蚀性能的CS-PE-MMA分子膜。方法 用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(IR)表征了自组装分子膜的形貌和组成;采用动电位极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)研究缓蚀性能。结果 CS-PE-MMA在冷轧钢表面形成球斑状稳定有序而致密的分子膜。动电位极化曲线表明工作电极阴阳极反应同时被抑制,EIS谱主要呈半圆容抗弧,电荷转移电阻随CS-PE-MMA自组装温度升高,时间增大而增大,缓蚀率最高达73.04%。结论 CS-PE-MMA属于混合抑制型缓蚀剂,自组装分子膜在 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中对冷轧钢有良好的缓蚀作用。

关键词: 钢; 木薯淀粉; 接枝共聚物; 自组装; 缓蚀剂

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)01-0164-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.026

Corrosion Inhibition of Self Assembled Molecular Monolayer of Cassava Starch Graft Copolymer on Cold Rolled Steel Surface

LIU An-bin¹, LI Xiang-hong², XIE Xiao-guang¹, LI Nan²

(1.School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2.School of Science, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

ABSTRACT: The work aims to synthesize starch-phenylethylene-methyl methacrylate graft copolymer (CS-PE-MMA) and prepare CS-PE-MMA molecular monolayer of good corrosion resistance to steel in citric acid by applying self-assemble technique. The morphology and composition of the self assembled molecular monolayer were characterized by scanning electronic microscope (SEM) and infrared spectroscopy (IR). The corrosion inhibition was studied by virtue of potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A stable, orderly and dense molecular monolayer was generated on the cold rolled steel surface by CS-PE-MMA. Polarization curves show that reactions of anode and cathode of the working electrode were inhibited, EIS spectrum mainly showed the semicircular capacitive arc, the charge transfer resistance increased

收稿日期: 2016-07-15; 修订日期: 2016-10-12

Received: 2016-07-15; Revised: 2016-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51561027); 云南省中青年学术和技术带头人培养项目(2015HB049); 云南省教育厅科学研究基金重点项目(2013Z080)

Fund: National Natural Science Foundation of China(51561027), Training Program of Young and Middle Aged Academic and Technological Leaders in Yunnan Province(2015HB049), Key Program of Science Foundation of Educational Department of Yunnan Province(2013Z080)

作者简介: 刘安彬(1990—), 男, 硕士生, 主要研究缓蚀剂。

Biography: LIU An-bin(1990—), Male, Master, Research focus: corrosion inhibitor.

通讯作者: 李向红(1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究缓蚀剂。

Corresponding author: LI Xiang-hong(1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion inhibitor.

with the increase of CS-PE-MMA self-assembly temperature and time, highest inhibition rate was up to 73.04%. The CS-PE-MMA is a mixed type inhibitor and self-assembled molecular monolayer has a good corrosion inhibition to cold rolled steel in $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ solution.

KEY WORDS: steel; cassava starch; graft copolymer; self-assembly; inhibitor

柠檬酸在化学工业中广泛用作缓冲剂、络合剂、金属清洗剂等^[1-3]。聚合物作为缓蚀剂的应用已有很久的历史,早期的使用的淀粉、糖浆、鸡蛋清、鸡蛋黄及各种天然胶等钢铁缓蚀剂,都是天然高分子物质^[4]。近年来,淀粉因其来源丰富,价格便宜等优点,加之淀粉接枝共聚物性能优良、用途广泛等备受关注^[5-7]。报道^[8-9]称,通过对淀粉接枝共聚改性,可得到具有淀粉和接枝单体的双重优良性能,缓蚀性能有很大程度提高。利用分子自组装手段,在金属表面形成致密、有序的单分子膜,可以有效地保护金属,减缓金属的腐蚀速率。有研究^[10-15]表明自组装技术运用于不锈钢和铜有良好的防腐蚀效果和较好的应用前景。

研究通过采用氧化还原引发体系引发天然木薯淀粉与苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯接枝共聚制备天然木薯淀粉接枝共聚物。将共聚物在冷轧钢表面形成自组装分子膜用电化学法研究了 CS-PE-MMA 自组装分子膜在 0.2 mol/L 柠檬酸溶液中对冷轧钢的缓蚀作用。

1 实验

1.1 CS-PE-MMA 接枝共聚物的制备

采用氧化还原引发体系引发天然木薯淀粉(CS)与苯乙烯(PE)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝共聚制备木薯淀粉接枝共聚物(CS-PE-MMA)。称取一定量市售的 CS 于装有电动搅拌器的 250 mL 三口烧瓶内,加入一定量蒸馏水,在通氮气的条件下,于 80 °C 的恒温水浴锅中糊化 30 min,冷却至反应温度。加入计量的过硫酸铵和亚硫酸氢钠,搅拌一定时间后,再同时加入计量的 PE 和 MMA,继续搅拌于 65 °C 的恒温水浴锅中反应 3 h。待反应终止后,将反应液冷却至室温后,再用无水乙醇沉淀产物。过滤、洗涤后于真空干燥箱中 50 °C 至质量不变,得到接枝粗产物。称取一定量接枝粗产物,用索氏提取器以丙酮为溶剂,抽提 10 h,除去均聚物,又于 50 °C 真空干燥箱中至质量不变,得到纯 CS-PE-MMA。

1.2 IR 及 SEM 测试

CS-PE-MMA 的 IR 测试:取适量木薯淀粉(CS)、

木薯淀粉接枝共聚物(CS-PE-MMA)于玛瑙研钵中,加入适量干燥 KBr(光谱纯)粉末,研磨完成后进行红外测试。测试仪器为傅里叶红外光谱仪,型号为 Thermo Nicolet Avatar FT-360(Thermo Electron Corporation, U.S.A)。

CS-PE-MMA 自组装膜的 IR 和 SEM 测试:一定温度条件下将木薯淀粉接枝共聚物(CS-PE-MMA)溶解于新配置的 DMF:DMSO 为 1:1 的溶液中,制成自组装溶液。将攀枝花钢铁厂生产的(组成元素质量分数分别为 C 0.07%, Si 0.01%, Mn 0.3%, P 0.022%, S 0.01%, Al 0.030%) 25 mm×20 mm×0.50 mm 的冷轧钢片依次以 500[#], 800[#], 1000[#]砂纸打磨至镜面光亮后,再用丙酮进行脱脂处理 5 min,再用蒸馏水清洗 3 次后吹风机冷风吹干,迅速放入已配置好的自组装溶液中,50 °C 恒温自组装 1 h,制成自组装膜。立即用 FEI Quanta200 型扫描电子显微镜(FEI 公司)观察自组装分子膜的形貌, Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)对自组装分子膜进行 IR 测试。

1.3 电化学法

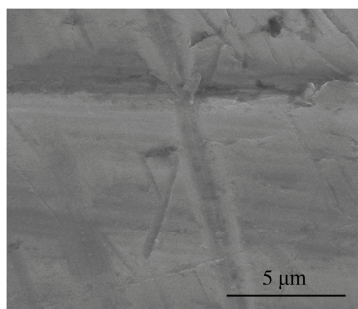
用环氧树脂灌封工作电极(裸露面积为 10 mm×10 mm)。工作电极裸露面积部分依次以 500[#], 800[#], 1000[#]砂纸反复打磨至镜面般光亮,用丙酮清洗脱脂后,用蒸馏水清洗 3 次后吹风机冷风吹干,迅速放入已配置好的自组装溶液中,分别在 50 °C 恒温下自组装 0.5, 1 h, 80 °C 温度下自组装 1 h 后制成不同自组装膜的工作电极,再放入 250 mL 装有 0.2 mol/L 柠檬酸溶液的烧杯中,在 20 °C 下浸泡 2 h 使开路电位稳定。辅助电极为铂电极;参比电极为套有 Luggin 毛细管的 SCE。动电位极化曲线参数设置:扫描速度为 0.5 mV/s,扫描区间为-250~250 mV(相对于开路电位)。电化学阻抗谱的测量频率范围为 10 mHz~100 kHz,交流激励幅值为 10 mV。

2 结果与讨论

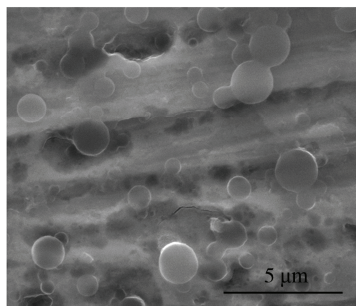
2.1 SEM 测试

冷轧钢表面无 CS-PE-MMA 自组装膜及含 CS-PE-MMA 自组装膜的 SEM 图片见图 1。从图 1a

中可以看出,打磨脱脂等处理的无 CS-PE-MMA 自组装膜的冷轧钢表面光亮、平整,甚至可以观察到表面预处理时砂纸打磨的条痕。图 1b 可以看出,在含 CS-PE-MMA 自组装膜的冷轧钢表面,有均匀球状的圆斑形成的致密薄膜,表面预处理时砂纸打磨的条痕都已被薄膜所覆盖。SEM 测试结果再次表面,所用的自组装技术使 CS-PE-MMA 在冷轧钢表面形成了圆斑状致密而均匀有序的自组装分子膜。



a 无 CS-PE-MMA 自组装膜的钢表面



b 有 CS-PE-MMA 自组装膜的钢表面

图 1 钢表面的 SEM 形貌

Fig.1 SEM micrographs of steel surface

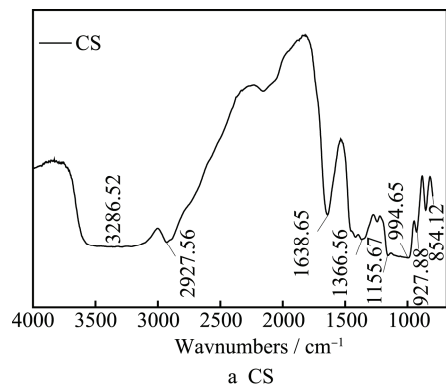
2.2 红外光谱表征

图 2a 中在 3286.52 cm^{-1} 出现了其—OH 伸缩振动吸收峰,在 2927.56 cm^{-1} 处出现饱和烃的 C—H 的伸缩振动吸收峰,在 1638.65 cm^{-1} 和 1156.67 cm^{-1} 处出现 C=O 和 C—O 的特征频率吸收峰。图 2b 中在 3432.68 cm^{-1} 和 3333.70 cm^{-1} 出现了其峰尖而强的游离—OH 伸缩振动吸收峰, 3199.09 cm^{-1} 出现了峰圆滑而钝的—OH 伸缩振动吸收峰, 1654.48 cm^{-1} 和 1164.72 cm^{-1} 处出现 C=O 和 C—O 的特征频率吸收峰, 1612.28 cm^{-1} 和 1454.22 cm^{-1} 处出现苯环骨架振动吸收峰,表明 CS 及苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 发生了接枝共聚反应。图 2c 中在 2939.42 cm^{-1} , 2340.92 cm^{-1} , 1493.49 cm^{-1} , 698.83 cm^{-1} 处出现了—CH₂—的 C—H 伸缩振动和—CH₂—平面摇摆振动吸收峰, 1725.31 cm^{-1} 和 1132.01 cm^{-1} 处出现了 C=O 和 C—O 的特征频率吸收峰, 1601.05 cm^{-1} 和 1451.80 cm^{-1} 处出现苯环骨架振动吸收峰,表明冷轧钢表面自组装形成了 CS-PE-MMA 分子膜。

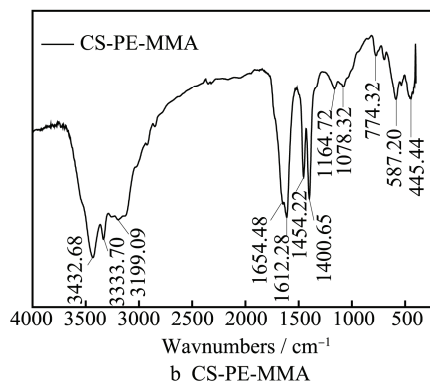
2.3 动电位极化曲线

CS-PE-MMA 自组装膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质中的动电位极化曲线见图 3。图 3 中 a 为无自组装膜, b, c 及 d 分别为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 自组装 0.5 h , 在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 自组装 1 h , $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 自组装 1 h 所形成的自组装分子膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质中的动电位极化曲线。从图 3 的极化曲线可看出,冷轧钢表面形成 CS-PE-MMA 自组装分子膜后,有效增大阳极极化,阳极反应明显被抑制,同时增大了阴极极化,阴极反应也稍有抑制;极化曲线结果表明,CS-PE-MMA 缓蚀剂自组装分子膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质中对冷轧钢有良好缓蚀作用,其属于混合抑制型缓蚀剂。

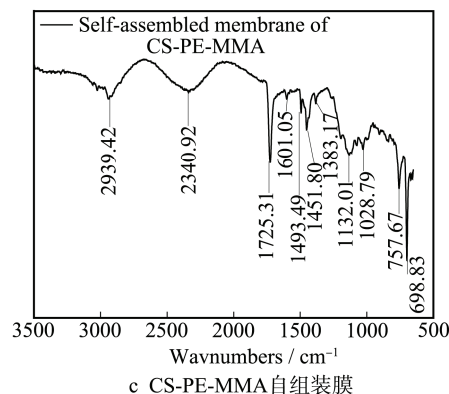
CS-PE-MMA 自组装膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质



a CS



b CS-PE-MMA



c CS-PE-MMA 自组装膜

图 2 CS, CS-PE-MMA 及 CS-PE-MMA 自组装膜红外光谱
Fig.2 IR of CS, CS-PE-MMA and Self-assembled membrane for CS-PE-MMA

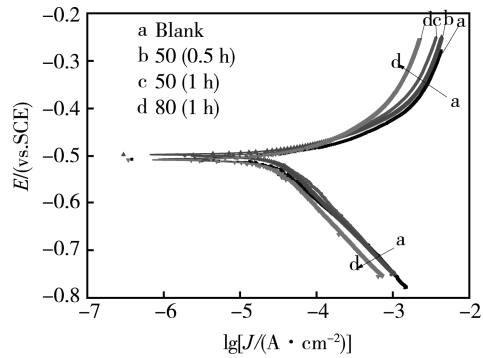


图 3 CS-PE-MMA 自组装膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质中的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves for cold rolled steel in 0.2 mol/L Citric acid with Self-assembled membrane of CS-PE-MMA

中的动电位极化曲线参数见表 1。表 1 表明冷轧钢表面自组装上 CS-PE-MMA 自组装膜后，腐蚀电流密度 (J_{corr}) 呈大幅下降趋势，腐蚀电位 (E_{corr}) 稍有负移。冷轧钢表面自组装上 CS-PE-MMA 自组装膜的阳极 Tafel 斜率 (b_a) 和阴极 Tafel 斜率 (b_c) 值和空白溶液的不同，主要是 CS-PE-MMA 自组装膜的作用系数随电极电位变化而致，但表 1 中 b_a 和 b_c 变化较小，故冷轧钢表面自组装上 CS-PE-MMA 自组装膜后未对钢在柠檬酸中的阴极阳极反应机理产生影响。由表 1 的缓蚀率 (η_p) 知，CS-PE-MMA 自组装膜对钢的缓蚀率随自组装温度和时间增大而增大，最高达 73.0%。

表 1 CS-PE-MMA 自组装膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质中的动电位极化曲线参数

Tab.1 Potentiodynamic polarization parameters for self-assembled membrane of CS-PE-MMA in 0.2 mol/L citric acid

自组装膜类型	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta_p/\%$
无	-518.2	441.7	175	51	
50 °C 自组装 0.5 h	-508.7	236.3	160	54	46.5
50 °C 自组装 1 h	-505.9	202.9	164	46	54.1
80 °C 自组装 1 h	-495.0	119.1	168	49	73.0

2.4 电化学阻抗谱 (EIS)

冷轧钢表明形成 CS-PE-MMA 自组装分子膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质的电化学阻抗谱 (Nyquist) 见图 4。由图 4 可见电化学阻抗谱开始时出现了由噪声干扰产生的小段弧，阻抗谱主要呈现类似半圆的容抗弧，随 50 °C 自组装 0.5 h，50 °C 自组装 1 h，80 °C 自组装 1 h 所形成的自组装分子膜缓蚀性能上升，半圆容抗弧弧度增大，同时电极反应过程中存在有频率弥散效应^[16]。在低频区出现扩散段，可能与柠檬酸 ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 在溶液体系中电离产生的 $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ ，

$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 在电极表面因吸附而引起的冷轧钢表面 CS-PE-MMA 自组装分子膜的不稳定状态相关。

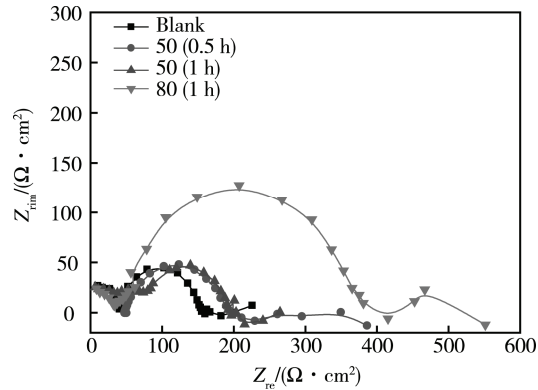


图 4 CS-PE-MMA 自组装膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质中冷轧钢的电化学阻抗谱

Fig.4 EIS for cold rolled steel in 0.2mol/L Citric acid with Self-assembled membrane of CS-PE-MMA

采用 $R_s(R_tQ)$ 等效电路图对容抗弧进行拟合，其中 R_s 为溶液电阻， R_t 为电荷转移电阻， Q 为常相位角元件，其拟合参数列表见表 2。由表 2 表明冷轧钢表面自组装上 CS-PE-MMA 自组装膜后，随自组装温度和时间增加，溶液电阻以较小变化呈减小趋势，电荷转移电阻增大，缓蚀率增大，缓蚀率值最大为 68.25%，和空白溶液相比，冷轧钢表明形成 CS-PE-MMA 自组装分子膜的溶液中 Q 减小，表明 CS-PE-MMA 吸附到钢表面形成自组装分子膜后挤走了介电常数较大的水分子或使双电层的厚度增大。

表 2 CS-PE-MMA 自组装膜在 0.2 mol/L 柠檬酸介质中的阻抗谱参数

Tab.2 Impedance spectroscopy parameters for self-assembled membrane of CS-PE-MMA in 0.2 mol/L citric acid

自组装膜类型	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2)$	$\eta_R/\%$
无	45.99	132.3	270.2	
50 °C 自组装 0.5 h	41.94	248.7	110.1	46.8
50 °C 自组装 1 h	40.56	260.9	96.5	49.3
80 °C 自组装 1 h	35.33	416.7	36.7	68.3

3 结语

CS-PE-MMA 可以自发在冷轧钢表面形成球斑状稳定有序且致密的自组装分子膜。自组装成膜进行电化学测试，极化曲线结果表明 CS-PE-MMA 自组装分子膜能有效的同时增大工作电极阴阳极极化，抑制了阴阳极反应，属于混合抑制型缓蚀剂。电化学阻抗谱 (Nyquist) 显示覆盖了 CS-PE-MMA 自组装分子膜的工作电极在 0.2 mol/L 柠檬酸介质中的 EIS 主要呈现压扁的半圆容抗弧形状。

参考文献:

- [1] 东玉武, 孙建梅, 王景明. 柠檬酸的应用与开发[J]. 天津化工, 2003, 17(5): 33—34.
DONG Yu-wu, SUN Jian-mei, WANG Jing-ming. Application and Exploitation of Citric Acid[J]. Tianjin Chemical Industry, 2003, 17(5): 33—34.
- [2] 李波, 刘彦博. DDN-001 柠檬酸缓蚀剂的研制和应用[J]. 黑龙江电力, 2001, 23(1): 49—51.
LI Bo, LIU Yanbo. Development and Application of Lemon DDN-001 Corrosion Reducer[J]. Heilongjiang Electric Power, 2001, 23(1): 49—51.
- [3] 孙雪, 张博, 史慧, 等. 柠檬酸溶液中硫脲对碳钢的缓蚀作用和吸附热力学研究[J]. 全面腐蚀控制, 2013, 27(2): 45—47.
SUN Xue, ZHANG Bo, SHI Hui, et al. Studies on Corrosion Inhibition and Adsorption Thermodynamics of Thiourea on Carbon Steel in Citric Acid[J]. Total Corrosion Control, 2013, 27(2): 45—47.
- [4] HACKERMAN N. Review of Corrosion Inhibition Science and Technology[J]. Materials Performance, 1990, 29(2): 44—47.
- [5] 诸泉, 黄少慧. 国外淀粉接枝共聚物的合成与应用[J]. 国外塑料, 1995(4): 7—13.
ZHU Quan, HUANG Shao-hui. Synthesis and Application of Foreign Starch Graft Copolymer[J]. World Plastics, 1995(4): 7—13.
- [6] 张镜吾, 于九皋, 陈炎泉. 淀粉化学研究进展[J]. 精细化工, 1987, 4(6): 65—74.
ZHANG Jing-wu, YU Jiu-gao, CHEN Yan-quan. Starch and Chemical Research Progress[J]. Fine Chemicals, 1987, 4(6): 65—74.
- [7] 王百军, 谢晖. 淀粉接枝共聚物制备及应用研究综述[J]. 江苏化工, 2006(4): 12—15.
WANG Bai-jun, Xie Hui. Progress in the Preparation and Application of Starch Graft Copolymers[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2006(4): 12—15.
- [8] 郑敦胜, 郭锡坤, 舒旭. 聚羟基乙酸接枝淀粉共聚物的合成和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 68—71.
ZHENG Dun-sheng, GUO Xi-kun, SHU Xu. Synthesis and Properties of Poly (Glycolic Acid) Grafted Starch Copolymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(1): 68—71.
- [9] LI X H, DENG S D. Cassava Starch Graft Copolymer as an Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Steel in H₂SO₄ Solution[J]. The Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(11): 2347—2354.
- [10] 陈振宇, 黄礼平, 黄玲, 等. 硫醇分子自组装膜在铜表面的作用行为研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 1—4.
CHEN Zhen-yu, HUANG Li-ping, HUANG Ling, et al. Study on Behavior of Docecane-thiol SAMs on Pure Copper Surface[J]. Surface Technology, 2012, 41(2): 1—4.
- [11] GANESAN R, MATHUR G S. Corrosion Protection Ability of Self-assembled Monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on Copper Electrode[J]. Thin Solid Films, 2014, 562(3): 32—36.
- [12] 贾明子, 张哲, 阮乐, 等. 咪唑类化合物自组装膜对 316 不锈钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 23—27.
JIA Ming-zi, ZHANG Zhe, RUAN Le, et al. Corrosion Inhibition Action of Imidazole Derivatives Self-assembled Films for 316 Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 23—27.
- [13] 郑艳秋, 邢锦娟, 刘琳, 等. 钢表面 2-巯基苯并噻唑衍生物自组装膜的缓蚀性能研究[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2012, 33(1): 37—40.
ZHENG Yan-qiu, XING Jin-juan, LIU Lin, et al. Research on Corrosion Inhibition of Self-assembled Monolayer of 2-mercaptobenzothiazole Derivatives on Steel Surface[J]. Journal of Bohai University(Natural Science Edition), 2012, 33(1): 37—40.
- [14] 陈世亮, 刘峥, 何育梅, 等. 自组装新型席夫碱膜钢片在饱和 CO₂ 油田水中的缓蚀性能及吸附机理[J]. 油田化学, 2012, 29(4): 486—492.
CHEN Shi-liang, LIU Zheng, HE Yu-mei, et al. Corrosion Inhibition and Adsorption Mechanism of Carbon Steel Self-Assembled Schiff Bases Monolayer in CO₂-saturated Oilfield Water[J]. Oilfield Chemistry, 2012, 29(4): 486—492.
- [15] KHRAMOVA A N, VOEVODIN B N N, BALBYSHEVA V N, et al. Hybrid Organo-ceramic Corrosion Protection Coatings with Encapsulated Organic Corrosion Inhibitors[J]. Thin Solid Films, 2004, 447/448(3): 549—557.
- [16] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
CAO Chu-nan. Principles of Erosive Electrochemistry (2rd Edn.)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.