

# 水溶性壳聚糖及其磷酸酯在海水中对碳钢的缓蚀作用

吴茂涛<sup>1</sup> 李言涛<sup>2</sup> 李再峰<sup>1</sup> 侯保荣<sup>2</sup>

(1. 青岛科技大学化学与分子工程学院 青岛 266042; 2. 中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

**摘要:** 对水溶性壳聚糖进行磷酸酯化改性。采用静态失重实验与电化学测试相结合,研究了水溶性壳聚糖及其磷酸酯对 Q235 低碳钢在海水中的腐蚀抑制作用,并探讨缓蚀机理。结果表明,水溶性壳聚糖对碳钢具有一定的缓蚀作用,随其浓度的增加缓蚀率升高;壳聚糖磷酸酯在 300 mg/L 时缓蚀率达到 88.71%,高温下仍保持较高的缓蚀效率,且持久保持高效。壳聚糖磷酸酯为抑制阴极型缓蚀剂。

**关键词:** 水溶性壳聚糖 碳钢 缓蚀 缓蚀率 极化

**中图分类号:** TG 174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 03-0192-06

## 1 前言

海水缓蚀剂经历了从无机物到有机化合物和天然产物,从有毒到低毒和无毒的变化过程<sup>[1,2]</sup>。目前绿色海水缓蚀剂是以天然高分子化合物、对天然产物进行改性获得的化合物和人工合成的有机高分子化合物为主,其缓蚀机理主要是化合物中含有未配对电子元素,如 O、N 和 S 元素,或者含有极性基团,如氨基、醛基、羧基和羟基。这些含有孤对电子的元素或基团可直接与金属元素上的空轨道形成配位键,如 Fe 原子的空 d 轨道,使有机分子牢固吸附在金属表面,形成保护膜,防止金属腐蚀。

壳聚糖分子由于脱去了乙酰基,溶解性能得到改善,分子中含有大量的游离氨基,因而具有很好的螯合吸附功能<sup>[3]</sup>。杨晓静等<sup>[4,5]</sup>研究改性甲壳胺(羧甲基化改性)、羟基乙叉二磷酸和十二烷基苯磺酸钠各自在天然海水中对 Q235 钢的缓蚀性能的同时,重点研究了上述三组分复合缓蚀剂的缓蚀效应。本文研究水溶性壳聚糖及其磷酸酯在海水介质中的缓蚀性能和机理,为利用天然资源开发价廉、高效的环保型海水缓蚀剂提供理论基础。

## 2 实验方法

腐蚀介质取自青岛汇泉湾海域天然海水, pH 为 8.10, 溶解氧含量 (dissolved oxygen, DO) 为 8.03 mg/L。实验材料为 Q235 低碳钢,其化学成分 (mass%) 为: C 0.18, Si 0.02, Mn 0.45, S 0.02, P

0.03, 其余为 Fe。水溶性壳聚糖 (Ch) 由金湖甲壳制品有限公司提供 (粘度为 100 mPa·s, 脱乙酰度为 93.8%), 壳聚糖磷酸酯 (PCh) 为实验室制备,其他所用试剂均为分析纯。

PCh 的制备工艺: 将 3 g 壳聚糖溶解于 60 mL 蒸馏水中, 加入一定浓度的磷酸溶液, 滴加甲醛溶液, 在一定温度下回流反应 4 h; 冷却至室温, 加入 95% 的乙醇溶液、静置和抽滤得到白色固体, 用无水乙醇、丙酮和乙醚洗涤固体物质, 50 °C 真空干燥。

采用傅立叶变换红外光谱仪 TENSOR27 (Bruker Vector, KBr 压片法) 测定 Ch 和 PCh 红外光谱吸收峰, 光谱吸收范围为 4000 cm<sup>-1</sup>~400 cm<sup>-1</sup>。

失重实验<sup>[6,7]</sup> 采用静态全浸悬挂法, 试样尺寸为 50 mm×25 mm×3 mm, 一端钻有 φ4 mm 的孔, 实验前经 240 至 600 目砂纸打磨后依次用蒸馏水冲洗、酒精除水和丙酮除油后自然风干。每组实验选用 3 个平行样。实验结束后, 将试样置于添加六次甲基四胺的酸洗液中洗净表面的锈层, 依次经自来水冲洗、蒸馏水冲洗、酒精除水、丙酮除油, 置于干燥器中至完全干燥后称重。根据试片失重计算出腐蚀速率和缓蚀率, 依据国标 JB/T 6074-92 和 JB/T 7901-1999 评价缓蚀剂的缓蚀性能。

电化学实验采用 PARTSTAT2273 电化学工作站, 采用三电极体系。饱和甘汞电极为参比电极 (SCE), 铂片为辅助电极, 工作电极用环氧树脂嵌封, 留出 φ10 mm 的工作面。工作电极经 600 至 1200 目水砂纸打磨、蒸馏水冲洗、无水乙醇除水和丙酮除油后晾干。动电位扫描测得 Tafel 极化曲线<sup>[8]</sup>, 扫描范围 -200 mV~200 mV, 扫描速度 0.5 mV/s; 电化学阻抗谱 (EIS)<sup>[9,10]</sup> 扫描范围 100 kHz~10 mHz, 交流激励信号幅值为 10 mV。

定稿日期: 2009-04-10

基金项目: 青岛市科技发展计划项目 (05-1-JC-87) 资助

作者简介: 吴茂涛, 男, 1986 年生, 硕士, 研究方向为绿色海水缓蚀剂

通讯作者: 李再峰, E-mail: lizfengphd@126.com

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Ch 和 PCh 的红外光谱 (FTIR)

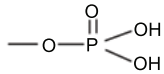
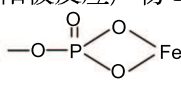
Ch 和 PCh 的红外光谱图如图 1 所示。后者的红外光谱图中, 1085  $\text{cm}^{-1}$  为 -C-O-C (糖苷键) 特征峰, 1155  $\text{cm}^{-1}$  强吸收峰和 881  $\text{cm}^{-1}$  弱峰为糖基特征峰, 1625  $\text{cm}^{-1}$  为氨基强吸收峰; 相对于前者的红外光谱图, 强氨基吸收谱带仍存在, 1350  $\text{cm}^{-1}$ ~1150  $\text{cm}^{-1}$  P=O 伸缩吸收谱带明显增强, 1070  $\text{cm}^{-1}$  处为 P-O-C 键伸缩振动强吸收谱带, 942  $\text{cm}^{-1}$  出现新峰为 P-O 伸缩振动峰, 503  $\text{cm}^{-1}$  为 P-OH 吸收峰, 磷酸酯化反应主要发生在羟基上。

#### 3.2 缓蚀剂用量对缓蚀作用的影响

用失重法和电化学极化方法测定了室温下不同质量浓度的 Ch 和 PCh 对碳钢在海水中的缓蚀作用曲线, 挂片时间为 240 h, 其结果见图 2。

Ch 对于碳钢在海水中的腐蚀具有一定的抑制作用, 且随着其浓度的增加缓蚀率升高, 在浓度为 600  $\text{mg/L}$  时缓蚀率达到最大值, 为 24% 左右, 但整体的缓蚀率不高 (图 2a)。这是由于 Ch 分子中的 -OH 和 -NH<sub>2</sub> 能与腐蚀产物发生螯合吸附, 对于腐蚀有一定的抑制作用, 但当螯合吸附的离子不断增多, 最终在重力的作用下与基体脱落后, 金属表面又重新裸露, 继续被腐蚀。

添加 PCh 后 (图 2b) 碳钢的腐蚀速率迅速降低, 并且在低浓度下就表现出良好的缓蚀效果, 在浓度为 300  $\text{mg/L}$  时最高缓蚀效率达到 88.71%, 浓度继续升高缓蚀效率有所下降, 但均保持在 60% 以上。其原因在于 PCh 分子中的氨基 (-NH<sub>2</sub>) 和磷酸酯基 (-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 形成的吸附膜能将碳钢与腐蚀介质隔开, 从

而抑制腐蚀。PCh 分子中含有  基团, 能与阳极反应产物 Fe<sup>2+</sup> 或基体上的铁原子化合, 生成的  能与基体牢固结合, 腐蚀介质难

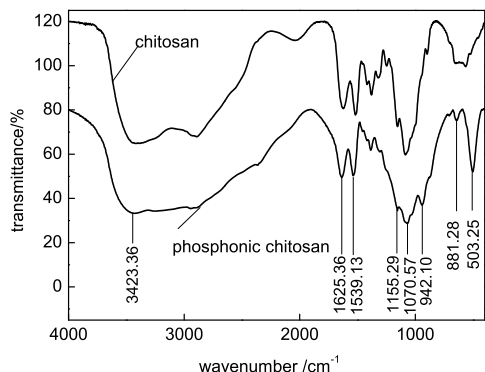


Fig.1 IR spectrum of chitosan and phosphonic chitosan

以侵入, 因而有较好的缓蚀作用。PCh 浓度高时易发生缔合而形成胶束, 从碳钢表面脱附, 从而影响缓蚀效果。另外, 由于 PCh 对铁离子具有螯合作用, 其浓度过大时, 除了满足在试样表面吸附的剂量外还有多余溶解在体系中, 与腐蚀产物中的 Fe<sup>2+</sup> 或 Fe<sup>3+</sup> 螯合, 形成共聚物, 重力的作用下从碳钢机体上脱落, 而体系中溶解的 PCh 没有迅速补充吸附, 导致碳钢机体裸露在海水介质中, 加速了腐蚀。

添加不同质量浓度 PCh 后的 Tafel 极化曲线如图 3 所示, 拟合后的各电化学参数见表 1。从图中可以看出, 随着浓度的增加, 腐蚀电位向阴极移动; 由表中数据可知,  $b_a$  的绝对值随浓度的增大, 而  $b_c$  的绝对值随浓度的增大呈先减小后增大的变化趋势, 说明壳聚糖磷酸酯对阴极过程有较好的抑制作用, 可见壳聚糖磷酸酯是抑制阴极过程为主的缓蚀剂。

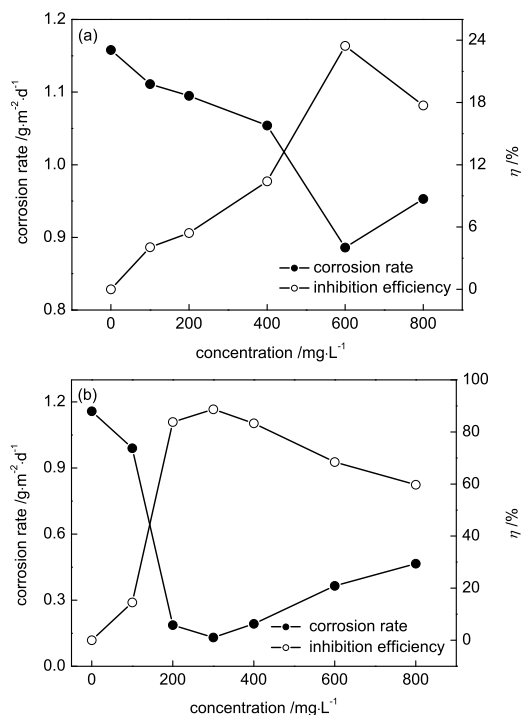


Fig.2 Effect of dosage on corrosion rate and inhibition efficiency with (a) Ch and (b) PCh

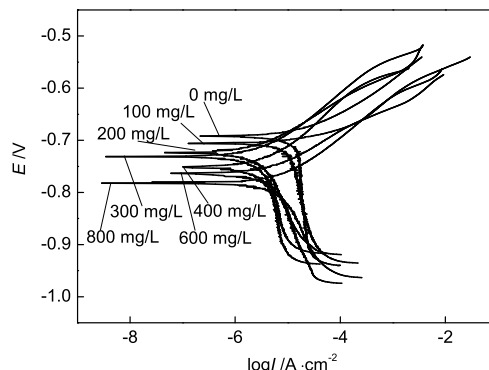


Fig.3 Tafel plots of different concentrations of PCh in seawater

Table 1 Parameters of Tafel curves of mild steel in different concentration of PCh

concentration /mg·L <sup>-1</sup>	E <sub>corr</sub> /V	b <sub>a</sub> /mV·dec <sup>-1</sup>	b <sub>c</sub> /mV·dec <sup>-1</sup>	I <sub>corr</sub> /μA·cm <sup>-2</sup>	η/%
0	-0.692	50.65	-426.09	13.430	0
100	-0.706	58.548	-270.282	9.601	28.51
200	-0.725	66.308	-253.52	3.069	77.15
300	-0.731	82.214	-246.862	2.374	82.32
400	-0.750	80.485	-252.56	2.806	79.11
600	-0.763	76.485	-277.630	5.092	62.08
800	-0.782	72.127	-266.49	6.477	51.77

### 3.3 温度对缓蚀性能的影响

在 Ch 与 PCh 分别为 600 mg/L 和 300 mg/L 的最佳浓度下, 考察温度对缓蚀性能影响, 实验周期为 12 h, 结果见图 4。可以看出, 温度升高时, Ch 的缓蚀效率先升高后降低, 在 80 °C 时出现絮凝导致加速腐蚀 (图 4a); 添加 PCh 体系中, 腐蚀速率先是急剧下降, 然后又升高, 总体缓蚀效率维持在 50% 以上 (图 4b)。

温度升高时, 海水中的腐蚀性离子活性提高, 溶解氧含量降低且剩余的溶解氧的活性升高; 温度进一步升高, 阴极的氧去极化反应受到抑制, 而侵蚀离子活性变大使腐蚀加强, 同时缓蚀剂分子运动加快, 在碳钢表面上吸附形成缓蚀膜速度加快; 当温度达到 60 °C 时, 温度的变化起了主导作用, 缓蚀膜的形成变得困难。

Ch 分子中的 -OH 和 -NH<sub>2</sub> 能与腐蚀产物发生螯合吸附, 当温度升高, 分子运动加快, 螯合吸附的离子增多, 最终在重力的作用下与基体脱落后, 金属表面又重新裸露, 导致腐蚀加速。PCh 分子中除了 -OH 和 -NH<sub>2</sub> 在碳钢表面上的发生吸附外, 磷酸酯基与阳极反应产物 Fe<sup>2+</sup> 或基体上的铁原子化合, 生成的螯合物与基体牢固结合, 因而在高温下仍能保持较高的缓蚀效率

### 3.4 PCh 的长效性实验

在添加 300 mg/L PCh 的海水体系中进行腐蚀失重实验, 实验周期为 30 d, 实验结果 (图 5) 可见, 浸泡初期, 保护膜还没有完全形成, 缓蚀率较低, 随着时间的增长, 腐蚀速率降低, 缓蚀效率逐渐提高, 浸泡 20 d 时候缓蚀率最高为 96.23%, 20 d~30 d 时缓蚀率仍能维持在 90% 以上。因此, 缓蚀剂 PCh 在较长的时间能很好的抑制碳钢在海水中的腐蚀。

### 3.5 缓蚀机理

Ch 分子中含有 -NH<sub>2</sub> 和 -OH (图 6), 对于 Fe 和 Fe<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup> 具有螯合吸附功能, 能够吸附在碳钢表面上; 由于分子重力的作用, 螯合的 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 易发生脱附, 使碳钢的表面重新裸露发生腐蚀, 因而缓蚀效率较低。

而 PCh 分子中的 -O-P(OH)<sub>2</sub> 基团能与基体上

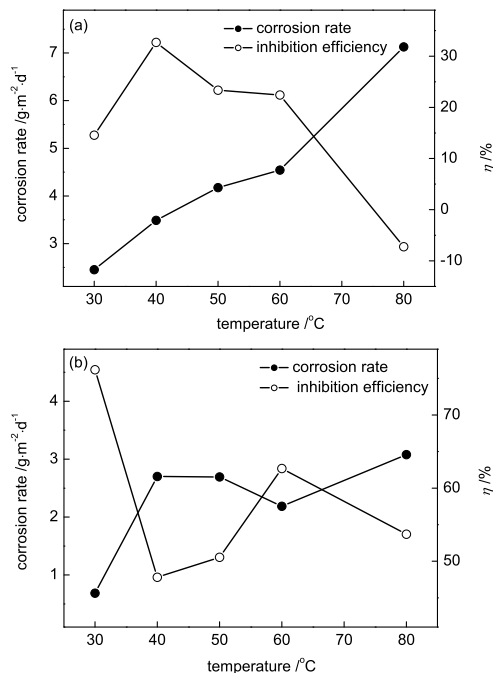


Fig.4 Effect of temperature on corrosion rate and inhibition efficiency (a) with Ch (b) with PCh

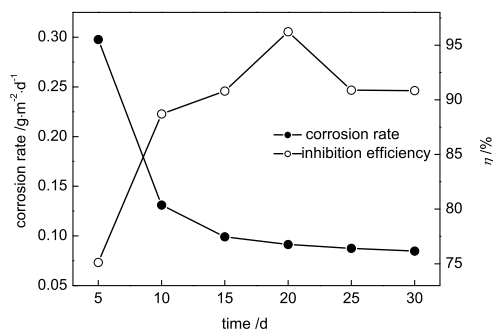
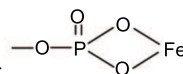


Fig.5 Effect of time on corrosion rate and inhibition efficiency



的铁原子生成 (图 7), 与基体牢固结合, 能够很好的吸附在碳钢表面上形成致密的吸附膜隔绝了碳钢与海水的接触, 同时分子中的 -NH<sub>2</sub> 和 -OH 与少量的腐蚀产物 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 螯合, 不会发生脱落, 因而缓蚀效果很好。

### 3.6 EIS 测试

不同浓度和不同浸泡时间下的 PCh 的 EIS 测

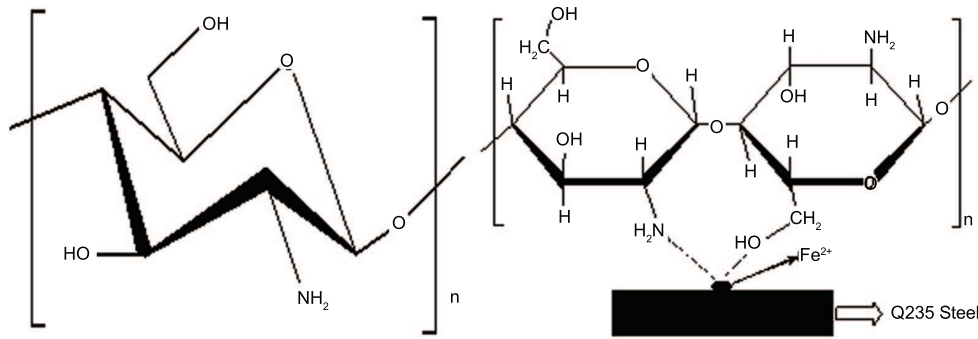


Fig.6 Molecular structure and adsorbing model of Ch on mild steel

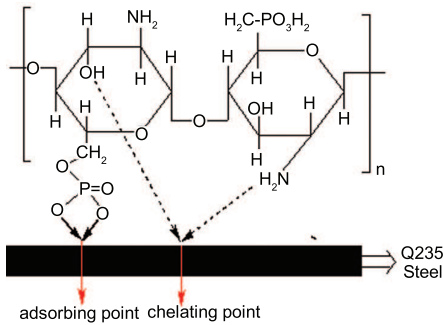


Fig.7 Adsorbing model of PCh on mild steel

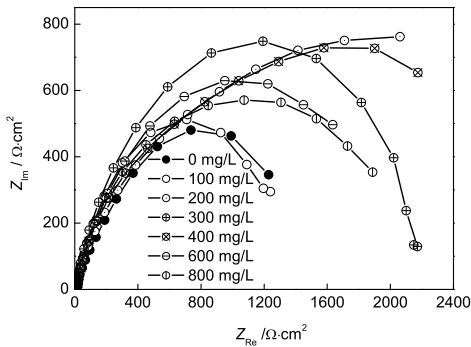


Fig.8 EIS of carbon steel in seawater with different concentrations of PCh

Table 2 Parameters of EIS of different concentrations of PCh

$C$ /mg·L <sup>-1</sup>	$R_s$ /Ω·cm <sup>2</sup>	$Y_0$ /sΩ <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>	$n$ (0 < n < 1)	$R_{ct}$ /Ω·cm <sup>2</sup>
0	1.452	21.09 × 10 <sup>-4</sup>	0.6522	1184
100	1.878	11.11 × 10 <sup>-4</sup>	0.7474	1462
200	2.394	6.12 × 10 <sup>-4</sup>	0.7275	2055
300	3.325	5.83 × 10 <sup>-4</sup>	0.7442	2416
400	2.044	5.99 × 10 <sup>-4</sup>	0.6754	2281
600	1.311	6.61 × 10 <sup>-4</sup>	0.7240	1954
800	1.066	11.18 × 10 <sup>-4</sup>	0.7166	1953

试结果如图 8、9 所示，电化学参数拟合结果列于表 2、3。其中， $R_s$  为参比电极和工作电极之间的溶液电阻， $Y_0$  为膜电容， $C_d$  为双电层电容， $R_{ct}$  为转移电阻。

添加不同浓度缓蚀剂后的 EIS 谱显示，阻抗谱均为容抗弧，腐蚀体系的界面阻抗特征发生明显变

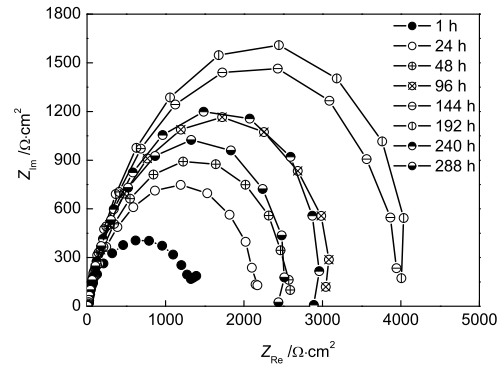


Fig.9 EIS of carbon steel in seawater with 300 mg·L<sup>-1</sup> PCh of different time

Table 3 Parameters of EIS of different time in Seawater

immersion time/h	$E_{corr}$ /V	$R_s$ /Ω·cm <sup>2</sup>	$C_d$ /sΩ <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup>	$R_{ct}$ /Ω·cm <sup>2</sup>
1	-0.721	1.752	12.37 × 10 <sup>-4</sup>	1234
24	-0.694	4.325	12.83 × 10 <sup>-4</sup>	2281
48	-0.686	4.312	11.75 × 10 <sup>-4</sup>	2721
96	-0.681	7.907	9.22 × 10 <sup>-4</sup>	3356
144	-0.676	7.230	7.67 × 10 <sup>-4</sup>	4350
192	-0.674	9.726	6.61 × 10 <sup>-4</sup>	4447
240	-0.675	9.879	5.99 × 10 <sup>-4</sup>	3219
288	-0.678	8.786	3.85 × 10 <sup>-4</sup>	2708

化，随着浓度的增加，容抗弧半径增大，即阻抗值增大，表明腐蚀速度降低。表 2 数据指出，随着浓度的增加，阻抗值  $R_{ct}$  增大，可以认为是缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附引起电荷迁移电阻值增大，而膜电容值  $Y_0$  急剧降低，这是由于缓蚀剂分子的吸附引起双电层常数的减小。可以得知，PCh 分子在碳钢表面发生吸附，隔绝了与腐蚀介质的接触，从而抑制腐蚀。

图 9 显示，随着浸泡时间的增长，容抗弧半径逐渐变大，阻抗值增加，这是由于表面吸附膜随着时间延长越来越致密。缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附，首先是挤掉表面的水分子，然后吸附在活性点上，即缓蚀剂分子在电极表面的取代吸附。由拟合的数据可以看出，碳钢表面的双电层电容  $C_d$  降低先是降低，然后再一定值保持稳定，电荷迁移电阻值  $R_{ct}$  增大，

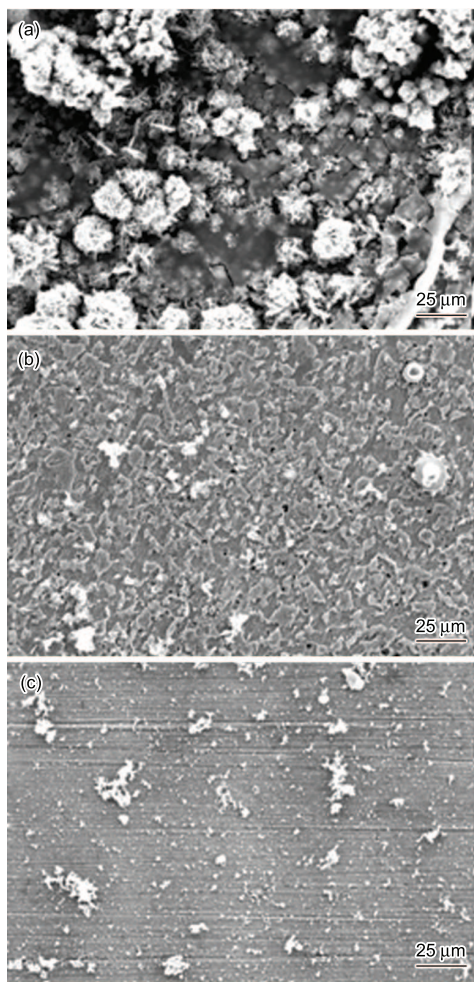


Fig.10 Corrosion image of carbon steel in different systems (a) in seawater, (b) with Ch, (c) with PCh

双电层电容  $C_d$  减小, 说明 PCh 分子在碳钢表面的吸附膜越来越致密, 从而起到缓蚀作用。

### 3.7 腐蚀形貌

图 10 是碳钢试样在空白海水、海水中添加 Ch 和海水中添加 PCh 浸泡 10 d 的腐蚀形貌图。

碳钢在空白海水中腐蚀非常严重, 表面比较粗糙, 有大面积的锈层 (图 10a); 在加有 Ch 海水中浸泡的试片表面形成不完整的膜, 部分位置发生腐蚀, Ch 起到一定的缓蚀作用 (图 10b); 在加有 PCh 海水中浸泡的试片表面仍保持的较完好, 没有发生锈蚀 (图 10c), PCh 在试片表面形成一层膜, 阻碍了腐蚀介质与金属表面的接触, 从而有效的起到缓蚀作用。

## 4 结论

(1) 壳聚糖和壳聚糖磷酸酯对碳钢在海水中的腐蚀具有一定的抑制作用; 壳聚糖的缓蚀效率不

高, 壳聚糖磷酸酯在浓度为 300 mg/L 时可以达到 88.71%;

(2) 高温下壳聚糖及其磷酸酯都能较好的抑制腐蚀的进行; 壳聚糖磷酸酯在较长的时间内仍能保持较高的缓蚀效率;

(3) 电化学极化测试表明壳聚糖磷酸酯为控制阴极型的缓蚀剂; 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。

## 参考文献

- [1] Wei G, Xiong R C. Green chemistry and perspectives on corrosion protection [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2001, 13(1): 31-36  
(魏刚, 熊蓉春. 绿色化学与防腐蚀技术的发展方向 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(1): 31-36)
- [2] Li Y T, Hou B R. Progress on natural environmental friendly corrosion inhibitors for metals [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2006, 18 (1) : 37-40  
(李言涛, 侯保荣. 天然环保型缓蚀剂近期研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18 (1) : 37-40)
- [3] Marguerite R. Chitin and chitosan: properties and applications [J]. Prog Polymer Sci., 2006, 31(7): 603-632
- [4] Yang X J, Qian Y J, Yu W X, et al. Research on the synergistic effect of three compound compositions as corrosion inhibitors [J]. Sichuan Chem. Ind. Corros. Prot., 1998, 1(1): 12-17  
(杨晓静, 钱倚剑, 于文霞等. 三组份复合缓蚀剂的协同效应研究 [J]. 四川化工与腐蚀控制, 1998, 1(1): 12-17)
- [5] Yang X J, Qian Y J. Study of corrosion inhibition performance of modifying chitosan compared with S-6350 and PC-604 [J]. Mater. Prot., 1999, 32(6): 18-19  
(杨晓静, 钱倚剑. 改性甲壳胺与 S-6350, PC-604 缓蚀性能的比较研究 [J]. 材料保护, 1999, 32(6): 18-19)
- [6] Qin X P. Corrosion and Protection of Equipment[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1995  
(秦熊浦. 设备腐蚀与防护 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1995)
- [7] Wang X J, Xiao J. A long-term corrosion inhibition of a modifying natural polymer acid corrosion inhibitor [J]. J. South China Univ. Technol., 1998, 26(10): 23-25  
(汪晓军, 肖锦. 改性天然高分子酸缓蚀剂的长效缓蚀性能研究 [J]. 华南理工大学学报, 1998, 26(10): 23-25)
- [8] Cao C N. Corrosion Electrochemistry [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004  
(曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004)
- [9] John N M. Electrochemical test methods for evaluating organic on metals, an update Part 1. Introduction and generalizes regarding electrochemical testing of organic coating [J]. Prog. Organic Coatings, 1997, 30: 225-233
- [10] Cao C N, Zhang J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002  
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002)