

疏水性三嗪硫醇类分子膜的制备与表征^{*}

方 刚, 康志新

(华南理工大学 机械与汽车工程学院 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广州 510640)

摘 要: 采用有机镀膜方法在低碳钢表面成功制备了疏水性三嗪硫醇类分子膜。通过循环伏安曲线分析了低碳钢表面有机镀膜的成膜过程, 利用蒸馏水接触角和动电位极化曲线对所镀膜层的润湿性和耐腐蚀性能进行了表征。结果表明: 低碳钢表面有机镀膜成膜过程同时存在 3 个反应, 即基体与有机单体之间的电化学反应、金属有机化合物和有机单体之间的聚合反应及有机单体之间的聚合反应; 有机镀膜后低碳钢表面蒸馏水静态接触角由基体的 65.5° 增大到 96.3° , 实现了由亲水到疏水特性转变; 腐蚀电流从 $14.80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 耐腐蚀性能得到显著提高。

关键词: 低碳钢; 有机镀膜; 三嗪硫醇类分子膜; 润湿性; 耐腐蚀性

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)04-0066-04

Preparation and Characterization of Hydrophobic Triazine-dithiol Molecular Film

FANG Gang, KANG Zhi-xin

(National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: The hydrophobic triazine-mercaptan molecular film was prepared on the surface of low-carbon steel by developed method of polymer plating. The process of polymer plating was researched with cyclic voltammetry. The contact angle of distilled water and potentiodynamic polarization were used to characterize the wettability and corrosion resistance of polymer-plated film. The experimental results indicate that there are 3 reactions occurring simultaneously during the process of polymer plating on low-carbon steel surface, which are electrochemical reaction takes place between substrate and polymeric monomers, organometallic compounds couple with the polymeric monomers and the polymeric monomers couple with each other. The static contact angle of distilled water on the polymer-plated surface increases to 96.3° while the contact angle of blank is 65.5° , which indicates that the wettability of substrate is modified from hydrophilic to hydrophobic. The corrosion current density of polymer-plated steel decreases to $0.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ compared with $14.80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for blank, therefore the anti-corrosion property is efficiently improved for low carbon steel.

Key words: low carbon steel; polymer plating; triazine-dithiol molecular film; wettability; corrosion resistance

0 引 言

润湿性是固体表面的重要特征, 利用接触角可以表征其润湿性。通常, 固体表面与水的接触角 $\theta < 90^\circ$, 称为亲水表面; 固体表面与水的接触角 $\theta > 90^\circ$, 称为疏水表面^[1]。实现材料界面的特殊润湿性, 在工业生产中有着十分重要的应用^[1,2]。例如在固体表面制备疏水纳米有机薄膜可以改善其表面特性, 实现表面多功能化, 提高材料的疏水性能^[3]、防腐蚀性^[4]、介电性能^[5]和减磨性能^[6,7]。

目前, 国内外有关疏水材料的研究较多, 大量的低表面自由能材料被开发出来, 但多数制备成本较为昂贵, 如含氟或硅烷的化合物来降低表面能, 而且许多方法涉及到特定的设备、苛刻的条件和较长的周期, 难以用于大面积疏水/超疏水表面的制备^[8-11]; 文中利用实验室合成的低表面自由能材料通过自主开发的有机镀膜技术^[12,13]在低碳钢表面制备出疏水性三嗪硫醇类分子膜, 为疏水性薄膜的制备提供了一种简单经济、环境友好的新方法。

1 试验研究

1.1 试验材料

试验材料为低碳钢薄片(Q195), 试样大小为

收稿日期: 2011-02-13; 修回日期: 2011-05-17

基金项目: * 广东省自然科学基金重点项目(10251064101000001)

作者简介: 方 刚(1987—), 男(汉), 浙江衢州人, 硕士生。

50 mm×30 mm×0.4 mm,所用有机物单体为自主合成的三嗪硫醇类有机化合物(简称 DBN),其结构式如图 1 所示。试验所用的试剂有碳酸钠、氯化钠、二碘甲烷、乙醇和丙酮,均为分析纯;蒸馏水为实验室自制而成。试样使用前在丙酮溶液中超声 15 min,以达到表面除油、除污的目的。试样取出后立即用蒸馏水、乙醇依次清洗,再用吹风机冷风吹干。

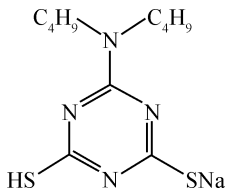


图 1 三嗪硫醇化合物 DBN 的分子结构

Fig. 1 Structure of DBN triazine dithiol monosodium

1.2 分子膜的制备

采用三电极体系进行三嗪硫醇类分子膜的制备,工作极为低碳钢薄片,辅助电极为不锈钢片(SUS304),尺寸为 50 mm×30 mm×0.1 mm;参比电极为饱和甘汞电极(简称 SCE)。有机镀膜溶液为 5 mmol/L DBN 和 0.1 mol/L Na_2CO_3 的水溶液, Na_2CO_3 为支持电解质。试验仪器为电化学工作站(IM6ex,德国 Zahner),通过循环伏安法 3 次循环对低碳钢试样表面进行有机分子膜的制备,试验温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$,初始扫描电位为开路电位(vs SCE),电压终止电位为 1.8 V,扫描速率为 5 mV/s。

1.3 分子膜的性能表征

通过 FT-IR 红外光谱仪(IRPrestige-21,日本 Shimadzu),采用镜反射法分析有机镀膜后低碳钢表面分子膜的组成。利用视频光学接触角测量仪(OCA35,德国 Dataphysics)对其静态液滴蒸馏水接触角和表面自由能进行测量,表面自由能测量选用的两种测试液为蒸馏水和二碘甲烷,计算方法为 WORK 几何平均法。通过电化学工作站进行极化曲线试验表征所镀膜层的耐腐蚀性,腐蚀介质为 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液,测试温度为 25°C ,辅助电极为铂金片,工作极为聚亚酰胺密封的待测试样,留出 1 cm^2 的工作面。

2 试验结果与讨论

2.1 分子膜的生长过程分析

通过对有机镀膜过程中获得的循环伏安特

性曲线进行分析,研讨了有机镀膜过程中分子膜的生长机理。

图 2 所示为在不含 DBN 有机单体的 Na_2CO_3 水溶液中的 3 次循环伏安曲线,可以看出在电位为 0.2 V 处出现一个很小的电流峰 a,这是由于试样放入 Na_2CO_3 水溶液后其表面迅速形成一层 FeCO_3 氧化膜引起的。电流密度从 0.85 V 急剧增大,在 1.0~1.4 V 出现一个宽峰 b,而后电流密度急剧增大,这是因为低碳钢表面发生过钝化反应,氧化膜首先向 Fe_3O_4 氧化膜转变,而后开始转变为高铁酸盐。1.4 V 之后发生析氧反应,试验过程中可以发现试样表面产生大量气泡,烧杯底部沉积有大量的红褐色铁锈^[14]。

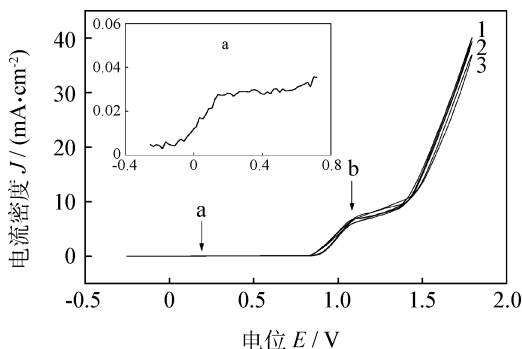


图 2 低碳钢薄片在不含有 DBN 的 Na_2CO_3 水溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of low-carbon steel in Na_2CO_3 aqueous solution without DBN

图 3 为在含有 DBN 和 Na_2CO_3 的水溶液中的 3 次循环伏安曲线。对比图 2a 我们可以发现,图 3 曲线存在 3 个电流峰:0.2 V 处的 a 峰、0.98 V 处的 b 峰、1.48 V 处的 c 峰。图 3 中 a 峰与图 2 中 a 峰的形状和电流密度都很相近,表明两者电化学行为一致,为 Fe 氧化成 Fe^{2+} 的电流峰,此时基体与 DBN 单体反应形成 Fe^{2+} -DBN 金属有机化合物。图 3 中 b 峰的出现是由于 Fe^{2+} -DBN 金属有机化合物不稳定而氧化成 Fe^{3+} -DBN 金属有机化合物的氧化峰,c 峰的出现是因为基体表面形成的非导电性薄膜阻碍了基体与有机镀液的接触,抑制了过钝化过程的发生,成膜反应由基体与 DBN 单体反应主导转变为 DBN 单体之间的聚合反应为主。同时发现图 3 中 b、c 氧化峰的电流密度相对图 2 中宽峰 b 来说都有明显降低,这是由于 DBN 单体在低碳钢表面形成较致密的非导电性薄膜,阻碍电荷的传

输,致使电流密度降低。非导电性薄膜的形成也可以从图 3 中第二循环和第三循环的电流密度显著减小得到证实。

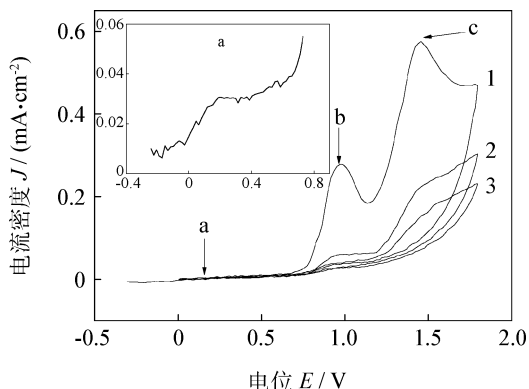


图 3 低碳钢薄片在含有 DBN 的 Na_2CO_3 水溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of low-carbon steel polymer-plated in Na_2CO_3 aqueous solution with DBN

通过 FT-IR 证实了低碳钢表面有机分子膜的形成。图 4 为一次循环伏安法有机镀膜后低碳钢表面分子膜 FT-IR 谱图,可以看出,在 1521 cm^{-1} 和 1546 cm^{-1} 的吸收峰是由于 $\text{C}=\text{N}$ 键的存在,即三嗪环的吸收峰,表明低碳钢表面已被有机分子膜所覆盖;在 939 cm^{-1} 出现的 $\text{Fe}-\text{O}$ 吸收峰是由于 Fe 在反应过程中被溶液中的氧化所致。

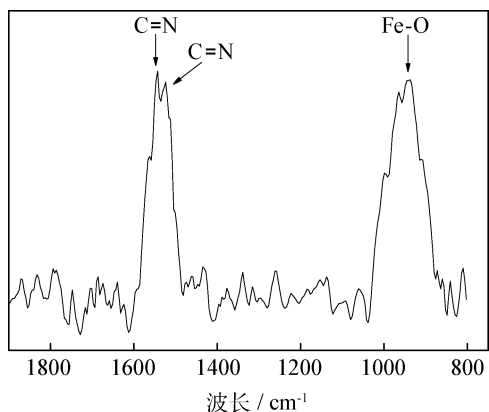


图 4 有机镀膜后低碳钢表面分子膜的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of film on surface of polymer-plated low-carbon steel

综上所述,可以认为低碳钢表面有机镀膜在含有 DBN 的 Na_2CO_3 水溶液中的成膜过程同时存在 3 个反应即基体与 DBN 单体之间的电化学反应、 Fe^{3+} -DBN 金属有机化合物和 DBN 单体

之间的聚合反应及 DBN 单体之间的聚合反应。成膜初期,以基体与 DBN 单体反应为主导,形成 Fe^{3+} -DBN 金属有机化合物,随着膜层的增厚,转变为以 Fe^{3+} -DBN 金属有机化合物与 DBN 单体及 DBN 单体之间相互聚合为主导的反应。

2.2 分子膜的润湿性能

利用镀膜前后低碳钢表面接触角和自由能的变化来表征分子膜的润湿性能。如图 5 所示未处理的低碳钢表面接触角为 65.5° ,表面自由能为 46.44 mJ/m^2 ,表现出亲水性;镀膜之后的低碳钢表面接触角为 96.3° ,表面自由能降低到 35.94 mJ/m^2 ,表现出疏水性,实现了低碳钢表面亲水特性向疏水特性的转变。

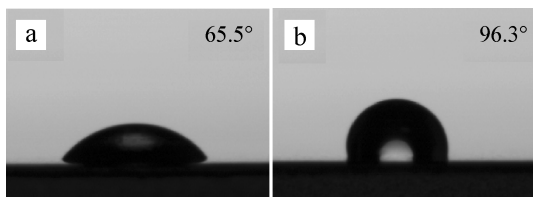


图 5 有机镀膜前(a)和有机镀膜后(b)低碳钢表面蒸馏水接触角的变化

Fig. 5 Change of distilled-water contact angles on low-carbon steel surfaces before (a) and after (b) polymer plating

2.3 分子膜的耐腐蚀性能

使用 Tafel 曲线考察了在 0.1 mol/L NaCl 水溶液中有机分子膜对低碳钢基体的保护作用(图 6),经拟合得到未镀膜试样的腐蚀电位为 -498.8 mV ,电流密度为 $14.80\text{ }\mu\text{A/cm}^2$;经有机镀膜后腐蚀电位升高到 -276.4 mV ,腐蚀电流密度降到 $0.53\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 。

根据公式(1)^[15]计算得到有机分子膜对低碳钢腐蚀的保护效率达 96.42% ,其耐腐蚀性能显著提高。

$$PE = \left(\frac{I_0 - I_{\text{corr}}}{I_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_0 和 I_{corr} 分别表示未镀膜和有机镀膜后的低碳钢片的腐蚀电流密度。结果表明有机分子膜对低碳钢基体有良好的腐蚀防护作用,这归结于有机分子膜与低碳钢基体之间紧密的化学键合,钝化了低碳钢表面,并且有机分子膜的疏水性能使得腐蚀介质难以与低碳钢表面接触,阻碍了腐蚀介质的侵蚀。

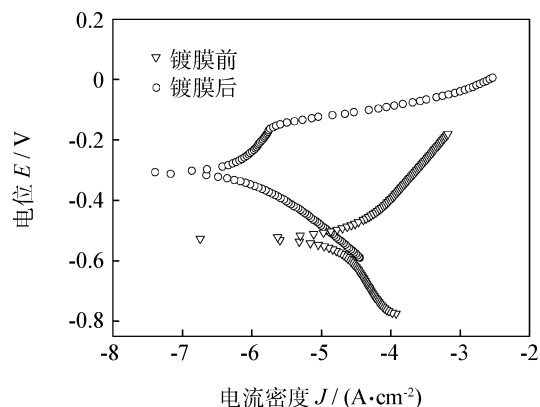


图6 低碳钢薄片在0.1 mol/L NaCl溶液中的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves for substrate and polymer-plated plates of low-carbon steel in 0.1 mol/L NaCl solution

3 结 论

(1) 通过开发的有机镀膜技术,在低碳钢表面成功制备了疏水性三嗪硫醇类分子膜。低碳钢表面有机镀膜成膜过程同时存在3个反应,即基体与DBN单体之间的电化学反应、 Fe^{3+} -DBN有机金属化合物和DBN单体之间的聚合反应及DBN单体之间的聚合反应。

(2) 有机镀膜技术实现了低碳钢表面的功能特性:其表面由亲水向疏水特性转变,表面蒸馏水静态接触角由基体的 65.5° 增大到 96.3° ,同时表面自由能由基体的 46.44 mJ/m^2 降低为 35.94 mJ/m^2 。

(3) 三嗪硫醇类分子膜与低碳钢基体之间紧密的化学键合和疏水性能使其具有良好的耐腐蚀性,有机镀膜后低碳钢腐蚀电流从 $14.80 \mu\text{A/cm}^2$ 降低到 $0.53 \mu\text{A/cm}^2$,其保护效率高达96.42%,耐腐蚀性能得到显著提高。

参考文献

- [1] Li X M, Reinhoudt D, Crego-Calama M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on recent progress in the preparation of superhydrophobic surface [J]. Chemical Society Reviews, 2007, 36(8): 1350-1368.
- [2] 刘克松, 江雷. 仿生结构及其功能材料研究进展 [J]. 科学通报, 2009, 54(18): 2667-2681.
- [3] Kang Z X, Mori K, Oishi Y. Surface modification of magnesium alloys using triazine dithiols [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 195(2/3): 162-167.
- [4] Yu Y L, Dong X N, Zhao K, et al. The synthesis

of novel fluorine-containing random polymer and application in modification of solid surfaces, Surface and Coatings Technology, 2010, 205(1): 205-212.

- [5] Mori K, Kang Z X, Wang F, et al. Polymer plating of 6-(n-allyl-1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium on aluminum in magnetic field and its electrostatic capacity [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2004, 14(2): 1177-1180.
- [6] 张丙伍, 苏中兴, 张俊彦. 硅表面自组装双层膜制备及其摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2007, 27(3): 199-203.
- [7] 康志新, 刘应辉, 桑静, 等. Mg-Mn-Ce 镁合金表面功能纳米有机薄膜的制备与摩擦学特性 [J]. 摩擦学学报, 2011, 31(1): 12-17.
- [8] Luo Z Z, Zhang Z Z, Hu L T, et al. Stable bionic superhydrophobic coating surface fabricated by a conventional curing process [J]. Advanced Materials, 2008, 20(5): 970-974.
- [9] Cho W K, Park S, Jon S, et al. Water-repellent coating: formation of polymeric self-assembled monolayers on nanostructured surfaces [J]. Nanotechnology, 2007, 18(39): 395602-1-7.
- [10] Füratner R, Barthlott W, Neinhuis C, et al. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces [J]. Langmuir, 2005, 21(3): 956-961.
- [11] Zhai L, Cebeci F C, Cohen R E, et al. Stable superhydrophobic coatings from polyelectrolyte multilayers [J]. Nano Letters, 2004, 4(7): 1349-1353.
- [12] Kang Z X, Sang J, Shao M, et al. Polymer plating on AZ31 magnesium alloy surface and film evaluation of corrosion property [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(9): 4590-4594.
- [13] 康志新, 桑静, 刘应辉, 等. 镁合金表面有机纳米薄膜的功能特性 [J]. 材料研究学报, 2010, 24(4): 337-342.
- [14] Simard S, Drogowska M, Meanard H. Electrochemical behaviour of 1024 mild steel in slightly alkaline bicarbonate solutions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(3): 317-324.
- [15] 曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.

作者地址: 广州市五山路381号
华南理工大学机械与汽车工程学院
Tel: (020) 8711 3851 (康志新)
E-mail: zxkang@scut.edu.cn

510640