

# 不锈钢表面 Schiff 碱自组装分子膜的制备及性能

薛守庆 姚长滨 薛兆民\*

(菏泽学院化学与化工系 菏泽 274015)

**摘要** 以乙二胺和乙酰丙酮为原料,在盐酸催化下合成了新的 Schiff 碱化合物,其收率为 73.2%。采用红外光谱和核磁共振谱对化合物的结构进行了表征。并将其自组装在不锈钢基体表面,利用极化曲线、电化学阻抗谱和自腐蚀电位-时间曲线进行电化学分析。结果表明,在 1 mol/L HCl 中,不锈钢表面自组装分子膜能快速有效的抑制异相电子的转移,促进不锈钢表面发生钝化,减少了不锈钢基体的腐蚀。总结了 Schiff 碱自组装分子膜对金属防护的效用和价值。

**关键词** Schiff 碱,防腐蚀,自组装膜,不锈钢

中图分类号:O623

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)03-0349-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20215

自组装单分子膜是一种单分子薄膜<sup>[1]</sup>,通过固-液界面间的化学吸附或化学反应以化学键的形式在基底上自发形成取向规整、排列有序和结合力强的缓蚀膜<sup>[2-3]</sup>。由于它可将金属和腐蚀介质有效的隔离开,阻止和避免了溶液中水分子及自由基等向金属迁移,起到保护的作用。

Schiff 碱含有一类非常重要的活性亚胺结构的一CONHN=CH—基团,可以作为螯合剂、催化剂和聚合物改性剂等,被广泛地用于化工生产和科学研究的很多领域中<sup>[4-7]</sup>。迄今为止,已有大量关于 Schiff 碱类化合物的报道。对金属表面有缓蚀作用的分子膜有咪唑啉类、磷酸类、三氮唑类及 Schiff 碱类等<sup>[8-10]</sup>。其中,Schiff 碱类缓蚀剂由于具有原位自发形成、极易与金属配合、较高的有序性和趋向性以及结构稳定等优点,受到了广泛的关注。但是,Schiff 碱类自组装膜用于金属腐蚀研究主要集中在 Au、Ag 和 Cu 等表面相对均匀的纯金属表面,对于在不锈钢(SS)表面自组装的研究相对较少。因此,本文以乙酰丙酮和乙二胺为原料,合成了未见文献报道的 Schiff 碱类化合物,将其在不锈钢表面自组装成膜,采用电化学技术探讨了在不锈钢表面的防护效果。

## 1 实验部分

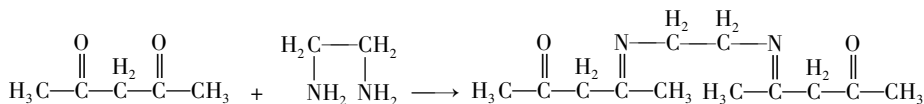
### 1.1 试剂和仪器

乙酰丙酮,分析纯,邹平铭远进出口贸易有限公司;乙二胺,分析纯,天津仟恒商贸有限公司;不锈钢,304,天津汇鑫通远金属材料有限公司;乙醇,分析纯,沈阳市华工试剂厂;盐酸,分析纯,北京富源有限公司。

Bruker AVANCE-400 MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司),以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂,TMS 为内标物;510P 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),KBr 压片;CHI600D 型电化学测试系统(上海辰华仪器有限公司),电化学阻抗谱测试频率范围为 0.01 ~ 100 Hz,正弦交流波信号的振幅为 8 mV。电解池为三电极系统,试件为工作电极,金属铂片为辅助电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。极化曲线测试范围为 -0.5 ~ 0.9 V,扫描速率为 1 mV/s,从负向至正向扫描。采用自腐蚀电位-时间曲线研究导电高分子膜对不锈钢在 1 mol/L HCl 溶液中的防腐蚀性能,动电位扫描速度为 0.002 V/s。

## 1.2 Schiff 碱的合成

在反应瓶中加入 6.0 g (100 mmol) 乙二胺、75 mL 乙醇,在剧烈搅拌下滴加 19.8 mL 乙酰丙酮和 0.1 mL 浓盐酸,1 h 滴完。滴加完毕后搅拌过夜,有大量黄色固体沉出。过滤,用冷的乙醇洗涤(10 mL  $\times$  3),所得黄色固体经乙醇重结晶,得到浅黄色片状晶体 22.92 g,产率 83%。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, 298 K),  $\delta$ : 2.03 (s,  $2 \times 3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (s,  $2 \times 3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.79 ~ 2.81 (m,  $J = 8.9$  Hz,  $2 \times 2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 5.17 (s,  $2\text{H}$ ,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 12.37 (br,  $2\text{H}$ , OH or NH); IR,  $\sigma_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3086, 2974, 2856, 1697, 1507, 1434, 1329, 1166, 1022, 1018, 971。



Scheme 1 Synthetic route of the Schiff base

## 1.3 不锈钢/自组装膜 Schiff 碱单分子膜的制备

将不锈钢切割成 50 mm  $\times$  50 mm  $\times$  1 mm 的方片,用去离子水冲洗,然后分别在无水乙醇和去离子水中超声振荡清洗 12 min,以除去表面有机杂质。用高纯  $\text{N}_2$  气吹干。然后浸入含 Schiff 碱的花生油中,在 90  $^\circ\text{C}$  下恒温 30 min。取出不锈钢片,用无水乙醇反复清洗,置于烘箱内 90  $^\circ\text{C}$  保温 30 min,则分子膜自组装在基片表面。

# 2 结果与讨论

## 2.1 极化曲线

图 1 为不锈钢和不锈钢/自组装膜(SS/SAMs)在 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线。电极过程为电化学控制的阳极极化曲线符合  $i_A = i_{\text{corr}} [\exp(\eta_a/\beta_a) - \exp(-\eta_c/\beta_c)]$ ,对极化曲线进行非线性拟合,得到表 1 中的电化学参数。从图 1 及表 1 可以看出,没有自组装膜保护的不锈钢在 1 mol/L HCl 溶液中的自腐蚀电位较低,为 -0.42 V;自腐蚀电流大,为  $3580 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。用自组装膜保护的不锈钢的自腐蚀电位比不锈钢高 0.90 V,自腐蚀电流密度下降到  $36 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。说明自组装膜对阳极电化学过程起到很好的抑制作用。

表 1 不锈钢和不锈钢/自组装膜在 1 mol/L HCl 中的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of SS and SS/SAMs in 1 mol/L HCl

Sample	$E/\text{V}$	$10^6 i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
SS	-0.42	3 580
SS/SAMs	0.389	36

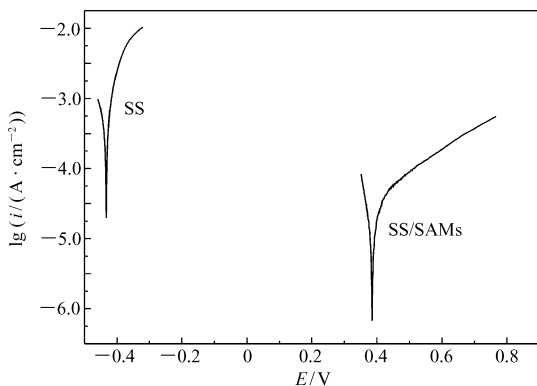


图 1 不锈钢和不锈钢/自组装膜在 1 mol/L HCl 中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of SS and SS/SAMs in 1 mol/L HCl

## 2.2 电化学阻抗谱及等效电路

图 2 为自组装膜在 1 mol/L HCl 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱。图 2 中的实线为根据图 3 等效电路的拟合数据。

从图 2A 可以看出,在浸泡 1 h 时,导电性比较好,且保护膜很薄,所以保护膜电阻  $R_f$  很小,阻抗谱主要由高频区的保护膜/电解液界面的电荷转移电阻  $R_{ct}$  和界面双电层电容  $C_d$  组成,表现为一个小的压扁的容抗弧;低频区为一条近似垂直于实轴的直线,其等效电路如图 3 model 1,按照图 3 model 1 拟合数据如表 2 所示。

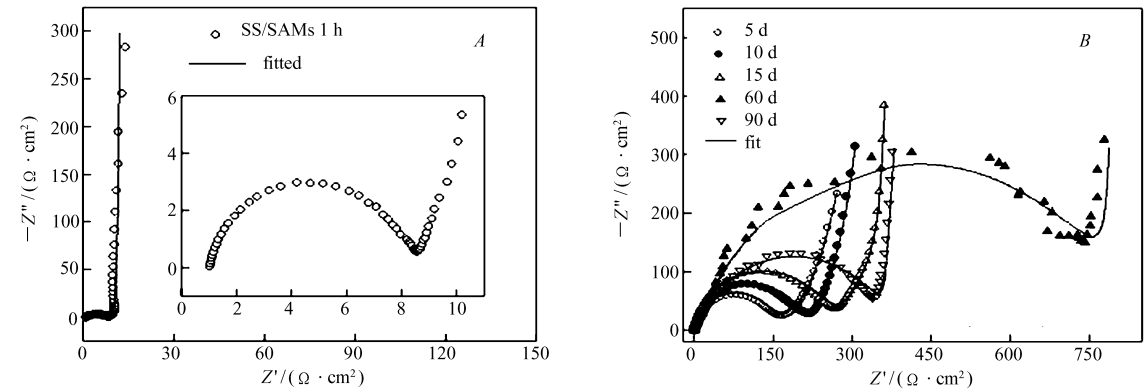


图 2 SS/SAMs 在 1 mol/L HCl 中的电化学阻抗谱  
Fig. 2 EIS of SS/SAMs in 1 mol/L HCl

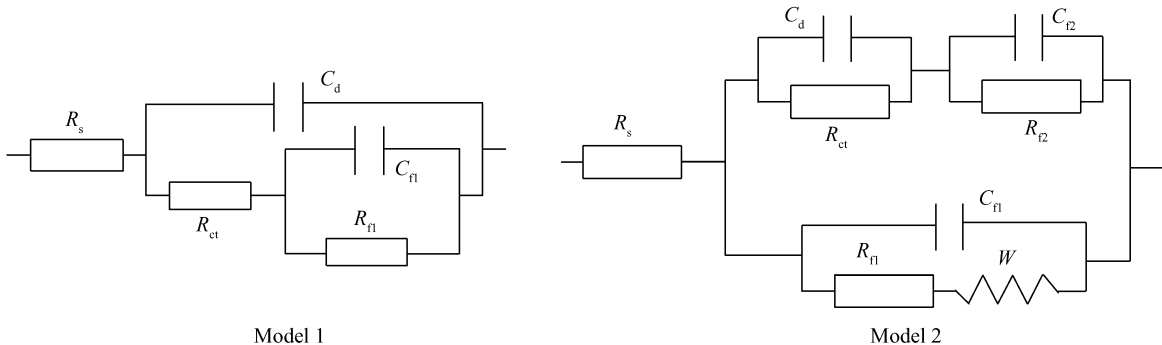


图 3 SS/SAMs 在 1 mol/L HCl 中的电化学阻抗谱的等效电路  
Fig. 3 Equivalent circuit of EIS of SS/SAMs in 1 mol/L HCl

表 2 SS/SAMs 在 1 mol/L HCl 浸泡 1 h 按照 model 1 拟合的参数值

Table 2 Fitting parameters of SS/SAMs in accordance with model 1 after 1 h immersion in 1 mol/L HCl					
Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_d/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{fi}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{fi}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
SS/SAMs	1.19	$2.1 \times 10^{-5}$	7.58	0.043	298.0

随着浸泡时间的增加,在浸泡的前期(5 ~ 15 d),不锈钢表面的钝化膜电阻( $R_p$ )逐渐增加。膜电阻( $R_{fi}$ )也随之增加,最终也使保护膜/溶液界面电荷转移电阻 $R_{ct}$ 增加。当浸泡时间较长时,水和盐酸也渗入到保护膜中,导致膜的导电性增加,因此膜电阻 $R_{fi}$ 减小。在浸泡过程中,电化学交换反应比较困难,此过程的阻抗主要由 3 部分组成。高频区的阻抗由界面电化学反应电阻 $R_{ct}$ 、保护膜/溶液界面的双电层电容 $C_d$ 和 Warbury 阻抗组成。在中频区表现为保护膜的膜电阻 $R_{fi}$ 和膜电容 $C_{fi}$ ,低频区表现为不锈钢表面的钝化膜的膜电阻和钝化膜电容,此情况下的等效电路为图 3 中 model 2,按照等效电路拟合的数据如表 3 所示。

表 3 SS/SAMs 在 1 mol/L HCl 中不同浸泡时间按照图 3 中 model 2 拟合参数值

Table 3 Fitting parameters of SS/SAMs in accordance with model 2 in figure 3 after different immersion time								
Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_d/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_p/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{fi}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{fi}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$W\text{-}Y_0 \text{ s} \text{ cm}^{-2}$
5	1.73	$1.90 \times 10^{-5}$	151	0.054	1 113	0.002	672	$2.7 \times 10^{-4}$
10	1.2	$1.83 \times 10^{-5}$	227	0.047	2 978	0.002 8	939	$2.1 \times 10^{-4}$
15	1.2	$1.88 \times 10^{-5}$	284	0.001 8	15 050	0.039	1 091	$1.9 \times 10^{-4}$
60	0.9	$2.49 \times 10^{-4}$	749	0.042	1 938	$2.1 \times 10^{-4}$	163	$1.5 \times 10^{-3}$
91	0.76	$3.2 \times 10^{-3}$	353			$2.5 \times 10^{-4}$	59	$1.5 \times 10^{-3}$

在浸泡后期(60 d 之后),膜电阻明显减小,同时膜的电化学反应电容增大。在电化学阻抗谱中主要

表现为界面电荷转移电阻  $R_{ct}$ 、扩散过程 Warbury 阻抗、保护膜电容  $C_{\Pi}$  和膜电阻  $R_{\Pi}$ , 此情况下的等效电路如图 3 中 model 2 中除去不锈钢保护膜部分, 拟合数据中的  $R_{ct}$ 、 $C_{\Pi}$  和  $R_{\Pi}$  减小。

### 2.3 SS/SAMs 和 SS 的自腐蚀电位-时间曲线

图 4 为不锈钢和不锈钢/自组装膜在 1 mol/L HCl 溶液中自腐蚀电位-时间曲线。在浸泡前, 不锈钢/自组装膜的自腐蚀电位比不锈钢的电位高, 说明被自组装膜保护的不锈钢没有发生腐蚀。在浸泡的前期(10 min 时), 其自腐蚀电位为 0.296 V。在浸泡 5 d 后, 不锈钢/自组装膜的自腐蚀电位就一直高于不锈钢的自腐蚀电位, 说明形成的保护膜较致密, HCl 溶液不易渗透到不锈钢表面; 在浸泡 28 d 以内, 不锈钢/自组装膜的自腐蚀电位逐渐升高, 这是因为随着溶液中溶解的  $O_2$  气透过保护膜到达不锈钢表面, 不锈钢表面被钝化, 造成其自腐蚀电位升高, 由于不锈钢表面钝化, 使不锈钢/自组装膜的高电位维持了约 60 d。而不锈钢/自组装膜在浸泡 80 d 后, 自腐蚀电位开始下降, 不锈钢表面发生腐蚀。

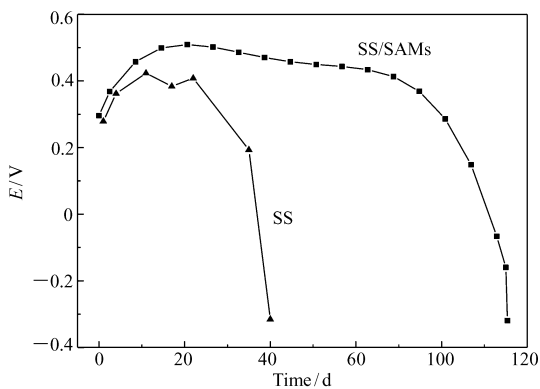


图 4 SS 和 SS/SAMs 在 1 mol/L HCl 溶液中的自腐蚀电位-时间曲线

Fig. 4  $E_{corr} \sim t$  curves of SS and SS/SAMs in 1 mol/L HCl

## 3 结 论

对所合成的 Schiff 碱类缓蚀剂进行了缓蚀性能测试。极化曲线表明, 用缓蚀剂保护的不锈钢的自腐蚀电位比不锈钢高 0.90 V, 自腐蚀电流密度从不锈钢的  $3580 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  下降至  $36 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。自组装膜对不锈钢有很好的保护作用。其电化学阻抗谱都有弥散效应, 高频段是一个不规则的容抗弧。自组装膜使电极/溶液界面层的厚度增加, 因此导致腐蚀金属电极的界面电容减小。膜电容值越小, 表明膜越致密, 金属离子化时受到的阻力越大, 金属的抗腐蚀性能增强, 说明目标产物有良好的缓蚀作用。

## 参 考 文 献

- [1] YANG Shengrong, REN Sili, ZHANG Junyan, *et al.* Structure and Self-Assembly Mechanism of Self-Assembled Monolayers [J]. *Chem J Chinese Univ*, 2001, **22**(3): 470-476 (in Chinese).  
杨生荣, 任嗣利, 张俊彦, 等. 自组装单分子膜的结构及其自组装机理[J]. 高等学校化学学报, 2001, **22**(3): 470-476.
- [2] LIAO Qiangqiang, YUE Zhongwen, ZHU Zhongwei, *et al.* Corrosion Inhibition Effect of Self-Assembled Monolayers of Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate on Copper [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2009, **25**(8): 1655-1661 (in Chinese).  
廖强强, 岳忠文, 朱忠伟, 等. 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵自组装膜对铜的缓蚀作用[J]. 物理化学学报, 2009, **25**(8): 1655-1661.
- [3] SONG Yayu, MIAO Hongyan, TAN Guoqiang, *et al.* Research in Surface Functionalization of OTS Self-Assembled Monolayer on Glass Surface [J]. *Rare Metal Mater Eng*, 2009, **38**(S2): 602-605 (in Chinese).  
宋亚玉, 苗鸿雁, 谈国强, 等. OTS 自组装单分子膜在玻璃表面功能化的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, **38**(S2): 602-605.
- [4] CUI Xuegui, SUN Hongjian, LIU Dexin, *et al.* The Synthesis, Crystal Structure, Properties and Thermoanalysis of *o*-Vanillin Glycine Tripyridine Nickel(II) [J]. *Acta Chim Sin*, 1993, **51**: 346-351 (in Chinese).  
崔学桂, 孙宏建, 刘德信, 等. 邻香兰素甘氨酸吡啶 Ni(II) 的合成、性质、晶体结构及热分解动力学[J]. 化学学报, 1993, **51**: 346-351.
- [5] SUN Xiaohong, LI Shujuan, LIU Yuanfa, *et al.* Study on the Synthesis and Biological Activity of Schiff Bases of 3-Amino-dihydrothiophene-2-one [J]. *Chinese J Org Chem*, 2007, **27**(1): 82-86 (in Chinese).  
孙晓红, 李淑娟, 刘源发, 等. 3-氨基-二氢噻吩-2-酮类 Schiff 碱的合成和生物活性研究[J]. 有机化学, 2007, **27**(1): 82-86.
- [6] Cheng Q F, Xu X Y, Wang Q F, *et al.* Synthesis and Antibacterial Activities of Novel Parazole Schiff Bases and Metal

Complexes[J]. *Chinese J Org Chem*, 2009, **29**(9):1387-1391 (in Chinese).

程青芳,许兴友,王启发,等. 新型吡唑 Schiff 碱及金属配合物的合成和抑菌活性[J]. *有机化学*, 2009, **29**(9):1387-1391.

- [7] BI Siwei, LIU Shuxiang. Synthesis of *N*-Salicylideneamino Acids and Their Copper( II ) Complexes and Relativity Between Antibacterial Activity and Stability and Structures[J]. *J Inorg Chem*, 1996, **12**(4):423 (in Chinese).

毕思玮,刘树祥. 氨基酸水杨醛席夫碱与铜( II )配合物的合成及其抗菌活性和稳定性、结构间的关系[J]. *无机化学学报*, 1996, **12**(4):423.

- [8] CAO Yu, SHI Boan, CHEN Yan. Synthesis and Activity of Double Thiadiazole-based  $\alpha$ -Aminophosphonates[J]. *Fine Chem*, 2012, **29**(1):49-51 (in Chinese).

曹宇,史伯安,陈岩. 双噻二唑基-氨基膦酸酯的合成及其生物活性[J]. *精细化工*, 2012, **29**(1):49-51.

- [9] Milacic V, Chen D, Dou Q P, *et al.* Pyrrolidine Dithiocarbamate-Zinc( II ) and -Copper( II ) Complexes Induce Apoptosis in Tumor Cells by Inhibiting the Proteasomal Activity[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2008, **231**(1):24-33.

- [10] ZHAO Qingshan, ZHOU Huiliang, MAO Julin. Synthesis and Characterization of 4-Amino-1, 2, 4-triazole Aromatic Aldehyde Schiff Bases[J]. *Chem World*, 2008, (12): 738-740 (in Chinese).

赵庆山,周惠良,毛菊林. 4-氨基-1,2,4-三氮唑并芳香醛类希夫碱的合成与表征[J]. *化学世界*, 2008, (12):738-740.

## Synthesis and Properties of Schiff Base Self-Assembled Monolayers on Stainless Steel Surface

XUE Shouqing, YAO Changbin, XUE Zhaomin\*

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, China*)

**Abstract** A new Schiff base was synthesized from ethylenediamine and acetylacetone using hydrochloric acid as catalyst. The yield of the target base was about 73.2%.  $^1\text{H}$  NMR and FT-IR were performed to determine the structure of the final product. Polarization curves, electrochemical impedance and the corrosion potential-time curves of the Schiff base self-assembled membranes on stainless steel (SS/SAMs) were analyzed. The result showed that, in 1.0 mol/L HCl, the SS/SAMs can effectively inhibit the heterogeneous electron transfer, promote the stainless steel surface passivation, and reduce corrosion of the stainless steel substrate. Effectiveness and value of metal protection of Schiff base were summarized.

**Keywords** Schiff base, anti-corrosive, self-assembled monolayers, stainless steel