

植酸及植酸胺在气相防锈纸中的应用及适用性

朱玉娟 陈 港 刘映尧

(华南理工大学资源科学与造纸工程学院特种纸团队 广东 广州 510640)



朱玉娟, 硕士研究生, 研究方向为特种纸与功能纸制品。

摘 要 对植酸及植酸胺在气相防锈纸中的适用性进行了探讨, 其中包括防锈原纸浸渍植酸或植酸胺后纸张强度、外观质量的变化等, 并进行了植酸及植酸胺对黑色金属及各种有色金属的气相防锈能力的检测和评价。结果表明, 未调节pH (pH为3.0~4.0)的植酸并不适用于气相防锈纸; 植酸胺对黑色金属、铜、铝有非常好的缓蚀效果, 但其对锌的缓蚀能力并不理想。

关键词 植酸; 植酸胺; 气相防锈

中图分类号: TS727+.3; TS758+.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-9211(2006)11-0057-04

随着气相防锈包装材料的发展以及当今人们环保意识的不断提高, 传统气相防锈包装材料对环境以及人体的危害已经得到广泛的关注。制备气相防锈纸过程中使用的有机溶剂给环境带来了极大的危害, 尤其是亚硝酸盐类缓蚀剂对人体的强致癌作用受到重视, 因此研究开发水溶性、高效、无毒的气相缓蚀剂是成为气相防锈包装材料领域的热点。植酸亦称肌醇六磷酸酯, 广泛存在于油料和各类种子中, 提取植酸的原料主要有米糠或麦麸。市售植酸为一种淡黄色浆状液体, 其毒性极低, 水溶性极好, 是一种高效的金属螯合剂。早在20世纪80年代对植酸的提取就有很详尽的报道, 且植酸在电镀添加剂、水溶性介质中金属缓蚀剂、防腐蚀涂料添加剂等方面的应用范围也在不断地扩大。本文主要就植酸及植酸盐在气相防锈纸中的应用及其适用性进行了探讨, 其中包括防锈原纸浸渍植酸或植酸盐后纸张强度、外观质量的变化以及植酸及植酸盐在气象甄别试验中对黑色金属及各种有色金属的气相防锈能力等。

1 原料及方法

1.1 原纸

采用福建某厂生产的的气相防锈原纸, 其主要性能指标如下:

定量65g/m², 厚度0.12mm, 透气度378.4ml/min, 紧度0.54g/cm³, 纵向抗张强度3.82kN/m, 横向抗张强度3.33kN/m, 施胶度(Cobb值)837.6g/m², 耐破度(正面)213kPa, 耐破度(反面)207kPa, 水抽提液pH7.0, 水溶性硫酸盐含量<100mg/kg, 水溶性氯化物含量<100mg/kg。

防锈原纸最重要的是要控制其pH值以及水溶性硫酸盐及氯化物的含量, 因为这几种种因素都将显著影响防锈纸的防锈效果。硫酸根离子和氯离子是使金属生锈的重要因素。

1.2 浸渍

将市售植酸溶液与蒸馏水配置成不同浓度溶液, 用

氨水将其pH值调至8.0~9.0,浸渍,在90 °C条件下烘干。

1.3 检测方法

观察浸渍后纸张表观性质的变化以及纸张强度变化。

参照轻工行业标准QB1319-1991,进行气相快速甄别试验。将120mm×150mm的气相防锈纸卷成30mm×150mm的圆筒,装入洗净烘干的试管中,药面向内贴附管壁,盖上橡皮塞,置于50±2 °C的烘箱中恒温2h后取出,将预先处理好的金属样(面积25mm×50mm)迅速挂在橡皮塞钩上,盖好橡皮塞,再置于50±2 °C的恒温箱中恒温2h,同时做空白对照试验。取出试管,迅速注入蒸馏水15ml,盖好塞子,放入50±2 °C的恒温箱中开始试验,并记下开始试验时间。本试验每天加热8h,停止加热16h,计24h为一周期,在此条件下,每天检查并记录试片表面的锈蚀情况。试验进行7周期后,将试样取出。将试样表面的腐蚀产物清理干净,用自来水、无水乙醇、丙酮洗涤,干燥后称量,计算腐蚀速率并绘制浸渍量与腐蚀速率的关系曲线。

1.4 纸张的其他性能

参照有关的国家标准。

2 结果与讨论

2.1 植酸的结构与相关特性

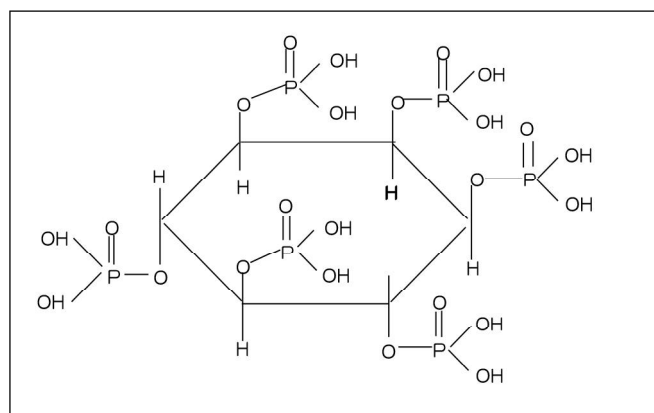


图1 植酸结构式

植酸的结构式^[1]见图1。

植酸也称肌醇六磷酸酯,分子式为C₆H₁₈O₂₄P₆,从其结构可以看出,植酸分子中具有24个氧原子,12个羟基和6个磷酸基。故只是易溶于水,具有较强的酸性^[3]。且植酸是一种罕见的金属多齿螯合剂。当与金属络合时,易形成多个螯合环,所形成的络合物稳定性极强。且植酸分子结构中6个磷酸基只有一个处在α位,其他5个均在ε位上,其中有4个磷酸基处于同一平面上。因此植酸在金属表面同金属络合时,易在金属表面形成一层致密的单分子保护

膜,能有效地阻止O₂等进入金属表面,从而抵抗了金属的腐蚀^[3]。张洪生^[3]等人对植酸在电镀液、水溶性介质中的应用表明植酸是一种优良的金属表面处理剂及缓蚀剂。日本专利JP2 140274公开了一种钢材防腐蚀涂料,涂料含有鞣酸或鞣酸衍生物0.1%~20%、植酸或植酸盐0.1%~5%。其涂层具有优良的抗蚀能力和附着力。经盐雾实验证实,该有机涂层防腐能力极佳,附着力也强。

2.2 植酸浸渍气相防锈纸及其防锈效果的评价

用pH值试纸测得未调pH的植酸pH值为3.0~4.0。用未调pH值的植酸浸渍气相防锈原纸后发现纸张出现发黑现象,且随着浸渍量的加大,发黑现象会变得愈加严重,纸页出现明显的松脆现象。当浸渍量达到13.62g/m²时,纸页的强度已经受到很大的影响。因此综合考虑纸页强度因素,将植酸浸渍量定为13.62g/m²以下。并进行气相甄别试验。将金属腐蚀程度按SH/T0218-92标准进行锈蚀分级见表1。

由表2观察结果可知,空白试验中第四周期结束后Q235表面出现占总面积11%~25%的黑锈。铜表面出现占总面积51%以上的橙红变色,Al的变色范围为26%~

表1 锈蚀分级表

分级	蚀点数 个	锈点大小 mm	锈蚀率 %
0	无	-	0
一	1~3	<1	1~3
二	4	不规定	4~10
三	-	-	11~25
四	-	-	26~50
五	-	-	51~100

50%,锌为11%~25%。当植酸浸渍量在13.62g/m²以下时,第四周期结束后,Q235出现黑锈的面积几乎都比空白试验大。铜变

表2 植酸浸渍纸张气相甄别试验观察结果

金属种类	浸渍量 g/m ²	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期
Q235	0.00	红锈三	无	黑锈三	黑锈三
	6.49	黑锈二	黑锈四	黑锈五	黑锈五
	9.51	表面暗淡	黑锈二	黑锈四	黑锈四
	13.87	红锈一	黑锈二	黑锈三	黑锈三
Cu	0.00	橙红色三	无	橙红色四	橙红色五
	6.49	暗棕色五	无	无	暗棕色五
	9.51	暗棕色五	无	无	暗棕色五
	13.87	橙红色一	橙红色四	无	橙红色五
Al	0.00	无	棕灰色三	无	棕灰色四
	5.97	无	无	无	无
	10.02	无	无	无	无
	13.62	无	无	无	无
Zn	0.00	白锈三	无	棕灰三	棕灰三
	5.97	棕灰五	无	无	棕灰五
	10.02	棕灰五	无	无	棕灰五
	13.62	棕灰五	无	无	棕灰五

注:表中“无”是指金属表面现象观察结果与前一天相比无差异

色为棕灰色,且面积在51%以上。锌的变色范围也都在51%以上。但对于铝四周期后表面并没有出现锈迹或变色现象。因此,除了铝金属以外,植酸在浸渍量为13.62g/m²以下时,对黑色金属、铜、锌非但没有防锈效果,反而有加速腐蚀的趋势。从表2还可以看出,随着植酸浸渍量的提高,植酸对金属的加速腐蚀作用有轻微降低,Q235在浸渍量为13.62g/m²时,其锈蚀范围只有11%~25%,而浸渍量为6.49g/m²时却出现了占总面积50%以上的锈蚀,对铜金属也有相同的趋势。这可能是由于植酸中含有12个羟基,结合植酸结构可以推测出植酸是一种危险型的气相防锈剂。当植酸浸渍量不够时,植酸分子与金属螯合在表面形成的保护膜疏松,植酸分子中的羟基对空气中的水分子具有亲和力,这样将加速对金属的腐蚀。但当植酸浸渍量加大,在金属表面形成致密的保护膜,由于空间位阻效应水分子进攻金属表面的几率减少,植酸就能起到气相防锈效果。因此从总体效果来讲,未调pH的植酸并不适用于气相防锈纸中。

2.3 植酸胺浸渍气相防锈纸及其防锈效果的评价

用氨水将植酸pH值调至8.0~9.0,过程中伴随着放热以及溶液颜色变深的现象,可以判定该过程中发生了化学反应,植酸与氨水反应生成了植酸胺。用植酸胺浸渍过的气相防锈原纸表面现象无变化,且未出现纸页松脆现象,其强度性能未见有下降的趋势。对植酸胺气相防锈纸做气相快速甄别试验,结果列于表3。

将植酸胺浸渍量与其对金属的缓蚀率作曲线得图2。从表3及图2可知,未加缓蚀剂的空白试验中,Q235在第一周期就出现了占总面积11%以上的红锈,到第七周期已经出现50%以上的黑锈。加植酸胺后,到第七周期才

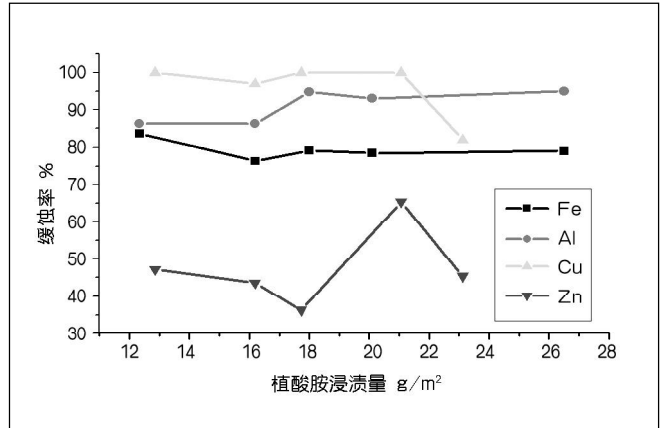


图2 植酸胺浸渍量与缓蚀率关系曲线

出现占面积4%~10%的红锈。Cu、Al空白试验到第七周期后都出现占面积50%以上的变色,但加植酸胺防锈剂后几乎不出现锈迹。所以,植酸胺对黑色金属、铜、铝有良好的防锈效果,尤其是对铜和铝,其缓蚀率几乎都在85%以上。且从图2中可以看出,植酸胺在浸渍量为12g/m²左右对铜、铁、铝都具有良好的防锈效果,缓蚀率在80%以上。因此,植酸胺对各种金属的缓蚀性并不受浸渍量或涂布量的限制,也就是说植酸胺不是一种危险型的缓蚀剂,

表3 植酸胺浸渍纸张气相甄别试验观察结果

金属种类	浸渍量 g/m ²	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期	第五周期	第六周期	第七周期	缓蚀率 %
Q235	0.00	红锈三	无	黑锈三	无	无	无	黑锈五	-
	12.33	无	无	无	红锈一	无	无	红锈一	83.6
	16.19	无	红锈一	无	红锈二	无	无	红锈二	76.3
	18.00	无	红锈一	无	红锈二	无	无	红锈二	79.1
	20.10	无	无	红锈一	无	红锈二	无	红锈二	78.4
	26.50	无	红锈一	无	红锈二	无	无	红锈二	79.0
Cu	0.00	橙红色三	无	橙红色四	橙红色五	暗棕色五	无	暗棕色五	-
	12.85	无	无	无	橙红色一	无	无	橙红色一	100
	16.19	无	无	无	无	无	无	无	97.0
	17.73	无	无	无	无	无	无	无	100
	21.07	无	无	无	无	无	无	无	100
	23.12	无	无	无	无	无	无	无	81.9
Al	0.00	无	棕灰色三	无	棕灰色四	无	无	棕灰色五	-
	12.33	无	无	无	棕灰色一	无	棕灰色二	棕灰色二	86.2
	16.19	无	无	无	无	无	无	无	86.2
	18.00	无	无	无	无	无	无	无	94.8
	20.10	无	无	无	无	无	无	无	93.1
	26.50	无	无	无	无	无	无	无	95.0
Zn	0.00	白锈三	无	棕灰三	无	无	无	棕灰五	-
	12.85	无	棕灰一	无	棕灰二	棕灰三	无	棕灰五	47.2
	16.19	无	无	棕灰一	棕灰二	棕灰三	白锈三	白锈四	43.6
	17.73	无	无	棕灰一	棕灰二	棕灰三	无	棕灰四	36.3
	21.07	无	无	无	棕灰二	棕灰三	白锈三	白锈四	65.4
	23.12	无	无	棕灰一	棕灰二	无	棕灰三	棕灰四	45.4

注:表中“无”是指金属表面现象观察结果与前一天相比无差异

且植酸胺在浸渍量较低的情况下就能有很好的防锈效果。但植酸胺对锌的缓蚀效率并不理想,浸渍量到 $12\text{g}/\text{m}^2$ 时也只有40%左右。且随着浸渍量的增加,植酸胺对锌的缓蚀率并未见有显著提高。

3 结论

3.1 未调pH的植酸是一种危险型的缓蚀剂,且其对原纸有腐蚀作用,腐蚀作用随着浸渍量的增加而增加。未调pH的植酸并不适用于气相防锈纸。

3.2 用氨水将植酸pH值调至8.0~9.0,生成植酸胺并伴随放热现象。原纸浸渍植酸胺后表现现象无变化且原纸强度也未见有下降的趋势。气相甄别试验发现植酸胺对黑色金属、铜、铝有非常好的缓蚀效果,但其对锌的缓蚀

能力并不理想,缓蚀率只有40%左右。

参考文献

- [1]赵地顺,刘会茹,徐智策.植酸盐缓蚀剂及其机理研究[J].高等学校化学学报,2005,26(26):334~336.
- [2]张安定.一种无毒性防锈剂的实验结果[J].腐蚀与防护,2004,25(11):497~498.
- [3]张洪生.无毒植酸在金属防护中的应用[J].适用技术市场,2000,(10):21~23.
- [4]Salch RM. Corrosion inhibition by naturally occurring substances, the effect of aqueous extracts of some leaves & fruit-peel on the corrosion of steel; Al, Zn and Cu in acid [J]. British Corrosion J., 1985, 17(3):131~133.

The application and applicability of phytic acid and phytic acid amine in gas phase anti-rust paper

ZHU Yu-juan, CHEN Gang, LIU Ying-yao

(Special Paper Team, School of Resources Science & Papermaking Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: This paper discusses the applicability of phytic acid and phytic acid amine gas phase anti-rust paper, including the change of the base paper's strength and appearance after being impregnated with phytic acid or ammonium phytic acid. The gas phase rust protection capability of phytic acid and phytic acid amine to ferrous metals and various non-ferrous metals was tested and evaluated. The results show that the phytic acid without pH adjustment (pH 3.0-4.0) is not applicable to gas phase anti-rust paper and that phytic acid amine has a super corrosion inhibition effect to ferrous metals, copper and aluminum, but its corrosion inhibition capability to zinc is not desirable.

Key words: phytic acid; phytic acid amine; gas phase rust protection

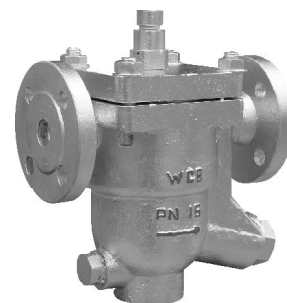
收稿日期:2006-04-01

广告

北京
疏水
阀门
厂

北京疏水阀门厂是国内著名蒸汽疏水阀、汽水分离器、凝结水回收系统的专业生产企业,依靠先进的技术和人才优势,采用高新技术开发,生产出各类具有高效节能的疏水阀,产品广泛用于造纸、电力、石油、化工、乳业、橡胶、烟酒、食品、药业等行业,在全国大量使用蒸汽的行业,都有我厂产品的身影。高品质的产品使得国外工程公司认可我厂产品并出口海外。在能源日益紧张、涨价的今天,“减少能源浪费,降低生产成本,提高经济效益”是每一个生产经营者关注的目标,也是国家相关政策。本厂针对造纸行业研发的新一代疏水阀具有启动迅速,排空能力强,排水量范围大,得到用户的认可。在使用过程中为用户节省约蒸汽,有效回收高温凝结水,节约能源,减少浪费。

欢迎来电、来函咨询或索取本厂产品说明书。



厂址 北京市丰台区郭庄子25号-14

电话 010-83696105/6/7/8, 68181796, 68244621

Http://www.waterdvalve.com

邮编 100071

传真 010-83696108

网络实名 北京疏水阀门厂