

直接用作金属表面新型防护涂层的硅烷偶联剂 水解效果分析

徐 溢 王 楠 张小凤* 金洋华*
(重庆大学环境与化学化工学院 重庆 400044)

摘 要 研究了硅烷偶联剂直接在铁基材表面形成化学键合交联涂膜过程中的水解步骤,对影响形成硅醇的主要因素进行了讨论,提出并论证了用电导率测定方法可方便地在线监测和判断硅烷偶联剂水解程度和效果,同时采用 FTIR 光谱方法予以证实。这对硅烷偶联剂直接用作金属表面防护涂层性能研究及新工艺条件优化具有重要的指导意义。

主题词 硅烷偶联剂 水解 电导率测定 FTIR 光谱分析

ANALYSIS OF SILANE HYDROLYSIS REACTION FOR NEW CORROSION RESISTANT COATING ON METALLIC SURFACE

Xu Yi Wang Nan Zhang Xiaofeng Jin Yanghua

(Environ. & Chem. Engin. College, Chongqing Univ., Chongqing 400044)

Abstract Hydrolysis process of silane coupling agents (SCA) which were directly applied for iron surface corrosion resistant treatment was studied. The factors that affected the formation of silanol in silane hydrolysis reaction were discussed. Conductivity detection method was proposed for monitoring and certification of silanol, and FTIR spectroscopy method was applied to prove that. The results provided guidance for study of SCA corrosion resistant coating on metallic surface and optimization of relative technique factors.

Keywords Silane coupling agent (SCA) Hydrolysis Conductivity detection FTIR spectroscopy

1 引 言

国外学者提出了利用硅烷偶联剂 (Silane Coupling Agent, SCA) 直接涂覆于金属表面,使之与金属底材形成化学键合结构来改变金属表面的性质,这对金属表面防腐蚀或与其它有机涂层的表面处理技术相比有着令人瞩目的独特的优越性;同时因其具备无污染、处理件耐蚀性好、与涂层结合牢固等特点,如果能实现工业化,将有望取代金属表面的磷化钝化处理^[1,2]。

SCA 化学结构通式可表示为: $Y-R-Si-X_3$, 其中 X 为水解基团, Y 为能与树脂等起反应的有机官能团。不同的 SCA 含有不同的 X 基团和 Y 基团,表现出不同的水解速度和反应性,因而对每一特定的应用领域都必须选择合适的 SCA。SCA 作为金属表面新型涂层的作用机理是其首先水解反应生成硅醇,硅醇羟基在无机物表面形成氢键,进一步起脱水反应而形成 $-Si-O-M$ (M 为无机表面) 共价键,并

在无机表面形成覆膜;同时,硅烷水解产物硅醇分子间又可相互缩合、齐聚形成网状结构的膜覆盖在基材表面^[3],这层膜具有抗外界酸、碱、盐等腐蚀的特性。SCA 的水解过程是上述工艺过程得以实现的前提,对硅烷与无机底材间的化学键合成膜起重要作用,不同 SCA 的水解速度不同,体系溶剂及 pH 的选择很重要^[4]。本文拟寻求有效的分析方法对 SCA 水解过程进行监测和判断,进而对 SCA 直接用作金属基材防护涂层的新技术开发和研制提供指导。

2 实 验

2.1 药品及仪器

乙烯基型 SCA I; 甲基型 SCA II(CR); 乙醇(工业用品 95%); 醋酸(CR)使用液为 36% 溶液; 五水硫酸铜(CR)使用液为 3% 溶液; 氯化钠(CR)使用液为 3% 溶液; 异丙醇(CR 99.5%); 防锈水 I 和防锈水 II 按工业常用标准配制; 681 型磁力加热搅拌器; DDS-11A 型电导率仪; 美国 Nicolet 公司 MAGNA-

* 本校应化粘化专业学生,毕业设计参加此项工作

IR 550 型红外光谱仪等等。

2.2 实验方法

(1) 基本工艺流程 不同基材有不同的处理方法, 铁基处理过程如下:

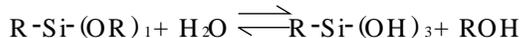
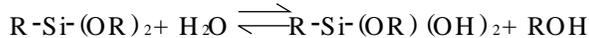
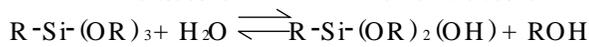


水解过程是将乙醇、水和 SCA 按一定比例作为水解溶剂, 在选定 pH 值下水解, 经一定时间达到最佳水解效果后, 涂覆或浸渍在氧化处理过的基材上, 经老化后形成 SCA 膜。

(2) SCA 水解体系分析 电导率测试采用 DDS-11A 型电导率仪, 直接将电极插入水解溶液中, 读出相应电导率值; 红外涂膜透射光谱分析: 每次将等量水解溶液滴于红外测定的碘化铊窗片上, 用红外灯在 60~80℃ 烘 10min 使水分和简单醇挥发除去; 测定扫描次数为 32 次, 以空气为背景, 得相应 Fourier 变换红外谱图。

3 结果与讨论

SCA 水解体系为逐级反应化学平衡体系^[2]



用常规化学反应测定方法和某些对体系产生反应或干扰的测定方法, 均会导致水解平衡的破坏, 不能有效监测水解进行过程中有效硅醇的产生量。显然, 光学测定方法和电导率测定方法能直接在线监测硅醇生成而不对体系带来干扰和破坏的方法, 在线监测电导率测定法设备简单、操作方便, 更具实用价值。

3.1 SCA 水解体系电导率测试

因反应物 SCA 和水的电导率均很低, 而产物硅醇和醇的电导率较高, 即使溶剂中采用了乙醇, 因其反应前后量不变而对体系电导率变化无影响, 因此 SCA 体系在水解过程中电导率会逐渐增大, 一定时间后反应达到平衡, 相应电导率值也稳定在某一值, 这表明水解已达平衡, 此时硅醇量为该水解条件下的最大量。

(1) 醇解 初步实验发现采用 95% 乙醇水解时, 中性难溶 SCA 在其中可很快形成均匀透明溶液体系, 若其真正发生了水解反应, 则以其快捷而在工业上具有应用价值。SCA I 和 SCA II 醇解过程电导率的变化趋势见图 1 所示。电导率的变化随着时间的变化非常小, 反应初期 SCA 与醇中的水分发生了

水解反应, 当水分消耗完时电导率基本保持不变, 而大量的乙醇存在将促使水解平衡向左进行, 不利于水解生成硅醇反应, 可推论 SCA 在醇中快速形成均匀溶液只是溶解作用而已, 涂膜基材上的 SCA 只是一种物理吸附而直接覆盖在基材表面, 与基材结合不牢固, 耐蚀性差。采用 95% 的工业乙醇进行水解, 时间对醇解产物涂膜效果的单因素及有关多因素正交实验表明, 即使在正交优化条件下, SCA 膜涂覆不均匀, 易产生锈斑, 而且 SCA 膜的耐蚀性普遍不好, 耐 4% CuSO_4 溶液点蚀最长只有 60s, 耐 3% NaCl 点蚀最长只有 1.8h, 而这些指标都低于相应磷化的指标, 可知醇解 SCA 的效果不太理想, 不宜采用。

(2) 水解 SCA I 和 SCA II 水解过程电导率随时间变化的测定结果见图 2 所示。

水解溶剂选择 由文献[1, 5]及经分析可知, 混合溶剂较单一水或醇等有机溶剂为佳。从水解平衡反应式可知, 醇的存在阻碍平衡右移, 可减缓水解速度并能防止生成的硅醇交联聚合, 保证水解产生最大量的硅醇, 并使之相对稳定存在。大量实验表明混合溶剂比例在 SCA $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{H}_2\text{O} = 1$ (0.5~6) 1 为佳。

水解体系 pH 选择 主要根据 SCA 本身结构及极性特征而定。因 SCA I 属于中性难水解类型, 水解前需加 HAC 调节 pH 值以促进其水解^[5]; 而酸的加入使水解初始阶段电导率较大, 之后下降又逐渐增大, 当水解达到平衡时, 电导率基本不变; 在此 HAC 是否参与水解反应还有待进一步论证 (图 1); 而 SCA II 中性条件下易水解, 无需调节 pH, 电导率变化十分明显 (图 2)。

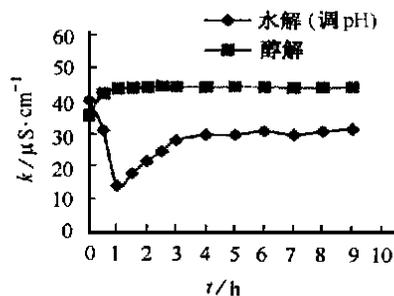


图 1 SCA I 醇解和水解过程电导率测试

SCA I 和 SCA II 最佳水解条件及效果 从最佳水解效果及生产实际效益考虑, SCA I 水解以 2~3h, pH 4~7 为最佳, SCA II 水解以 4~5h 中性溶液为宜。通过时间对水解产物涂膜效果的单因素及相应正交多因素优化实验发现, 在适当 pH 下将 SCA $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{H}_2\text{O} = 1$ (0.5~6) 1 的水

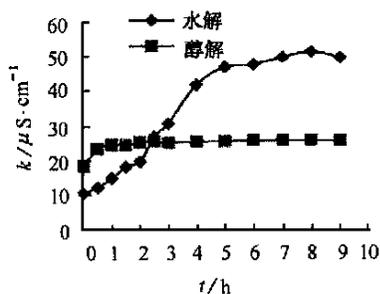


图2 SCA II醇解和水解过程电导率测试

解液稀释 3~5% 的溶液定时涂覆在基材上, 待其老化后用 4% CuSO_4 和 3% NaCl 溶液进行点蚀试验, 效果均好于相应磷化处理的指标; SCA II 随水解时间的增加, 涂膜基材的耐蚀性逐渐加强, 但水解 5h 后涂膜基材的耐蚀性提高不多。

3.2 SCA 水解体系红外分析

测定 SCA II 水解液在水解 0h、4h、10h 反应溶液体系的 FTIR 谱图分别为 1[#]、3[#] 和 2[#], 如图 3 所示。

(1) 红外制样法 由于水解产物有硅醇和简单醇, 且溶剂还含有大量的水和醇, 其所含羟基会对测定产生干扰, 为此在进行 IR 分析时, 采用涂膜烘干法制样。从谱图中水峰 O-H 杂峰的消失表明消除了溶剂对 SCA 和硅醇红外吸收的干扰, 但此红外制样方法也会引起硅醇的交联副作用, 而使 Si-O-Si 吸收增多, O-H 吸收稍有减少, 通过控制红外烘干条件一致, 仍可比较出不同水解时间体系的水解程度。

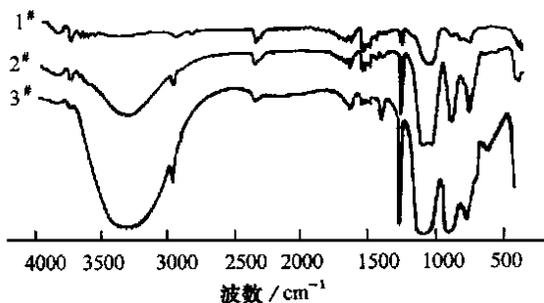


图3 SCA II不同水解时间的红外谱图

(2) 水解硅醇红外谱图分析 比较 1[#]、2[#] 和 3[#] 图谱, 水解 4h 和 10h 后在 3300cm^{-1} 处有明显的峰

增大, 该峰为分子间缔合羟基 O-H 伸缩振动产生的吸收峰, 说明随着水解进行有大量硅醇和简单醇生成; 比较 3[#] 和 2[#] 图谱发现, 水解 4h 较之 10h 的图谱的 O-H 吸收峰更大, 同时 1414.6cm^{-1} 波数处叔醇 C-O-H 中 O-H 的面内变形振动吸收峰在水解 10h 后几乎消失, 说明水解时间增长硅醇会逐渐形成二聚体或三聚体或更大的交联体; 与此同时 $1050\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 范围内 C-O 伸缩振动吸收峰的增大表明有大量仲醇形式 O-H 和伯醇形式 O-H 的存在, 结合硅醇交联产物的结构, 可证明上述观点。

红外分析的结果表明, 本研究选用的 SCA II 在选定的混合溶剂中不仅仅是一个溶解过程, 其水解反应效果明显有大量硅醇生成。同时此结果也与电导率测试所得结果相符, 说明电导率测试数据可以十分方便地在线监测 SCA 水解体系反应的程度。

4 结论

直接利用 SCA 涂膜解决铁基表面的防护, SCA 水解状况及硅醇生成量对该过程最终成膜效果有重大影响。本文提出用电导率测试方法在线监测和判断 SCA 水解程度, 由电导率-时间关系图得出不同 SCA 水解形成硅醇体系的最佳溶剂为混合溶剂, 最佳 pH 值为近中性或微酸性及 SCA I 和 SCA II 的最佳水解时间分别为 2~3h 和 5h; 并进一步采用 FTIR 光谱方法予以证实。此研究对有效利用 SCA 及对 SCA 的效能判定具有重要意义。

参考文献

- Subramanian V, van Ooij W J. Silane based metal pretreatment as alternatives to chromating Surface Engineering, 1999, 15(2): 1~ 5
- van Ooij W J, Child T. Protecting metals with silane coupling agents Chemtech, February, 1998, 28(2): 26~ 35
- 吴森纪 有机硅及其应用 上海: 科学技术文献出版社, 1990 282~ 285
- 王淑荣 硅烷偶联剂的开发现状与发展趋势 精细石油化工, 1995(5): 33
- U.S. 5, 539, 031; 1996

收稿日期: 1999-07-27

(上接第 148 页)

参 考 文 献

- 邓聚龙 灰色预测与决策 湖北: 华中理工大学出版社, 1992 103

- 汪轩义, 王光雍, 屈祖玉, 李长荣 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(2): 124
- 梁彩凤, 侯文泰 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(1): 1

收稿日期: 1999-12-02