

有机硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用

张明宗 管从胜 王威强

(山东工业大学环境与化工学院 济南 250061)

摘要 综述了有机硅烷偶联剂的种类、成膜机理、聚合物-金属界面模型、薄膜制备、薄膜及涂层制品的性能。采用硅烷偶联剂对金属基体进行预处理,使涂层的附着力和耐蚀性均有明显提高,可以代替磷化和钝化等传统预处理方法,BTSE 硅烷偶联剂最理想。

关键词 金属表面预处理 磷化 钝化 硅烷偶联剂 涂层

中图分类号 TG178 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)02-0096-05

APPLICATION OF SILANE COUPLING AGENTS IN PRETREATMENT OF METAL SURFACE

ZHANG Mingzong, GUAN Congsheng, WANG Weiqiang

(College of Environmental and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Ji'nan 250061)

ABSTRACT The types of silane coupling agents, the mechanism of film formation, model of polymer-metal interface, the preparation of silane films and the properties of films and coatings were summarized. The adhesion and corrosion resistance of the metal were improved remarkably by the pretreatment with silane coupling agents. These processes could replace currently used pretreatments by chromate or phosphate agents. The optimum silane coupling agent is BTSE.

KEY WORDS pretreatment of metal surface, phosphate, chromate, silane coupling agent, coating

涂敷聚合物材料涂层是目前发展较快的金属制品表面防腐处理方法。为获得与金属基体结合良好的防腐涂层,必须选择合适的涂敷系统、制定合理的涂敷工艺^[1,2]、进行严格的表面预处理^[3]、管理涂敷流程^[4]、建立和完善质量标准及评价方法体系。

研究证明,影响涂敷金属制品寿命的原因主要是^[6]:涂料体系选择不当(占20%)、金属基体表面处理差(占40%)、涂层厚度不足或者不均匀(占20%)、涂层涂装工艺和质量控制不当(占20%)。可见,金属基体表面预处理的重要性。

钢铁基体表面的预处理方法可分为喷砂和敲铲等机械处理方法和除油、酸洗、磷化、钝化等化学处理方法两类,磷化和钝化等处理可以减轻或者避免涂层起泡和脱落,但是对涂层的耐蚀性没有影响^[7]。因此,有必要研究开发既能改善涂层附着力,又能提高涂层制品耐蚀性的表面预处理方法。

1 有机硅烷偶联剂处理方法

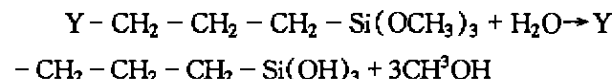
从涂层与金属基体的结合力看,机械处理和化学处理方法只能用于改善和提高涂层与金属基体的物理结合力,无法从根本上解决涂层与金属基体之间的结合强度低的缺点。从研究涂层与金属基体之间的界面力学性能入手,开发具有一定化学结合力的金属表面预处理和预处理方法,综合考虑新的表面预处理方法至少应满足以下基本要求:1)化学药品和处理步骤必须经济合理;2)无环境污染;3)在干湿条件下为涂层与金属基体提供优异的结合力;4)能使金属表面钝化,即无涂层时也能提供良好的耐蚀性能。

目前有两种方法可以达到上述要求:一是采用等离子聚合方法在金属表面上沉积一层有机物薄膜^[8,9],但生产成本低,推广应用受到限制;二是采用有机硅烷偶联剂水溶液处理,在金属表面上沉积一层很薄的有机硅烷薄膜^[10,11]。金属基体与有机硅之间以 Me-O-Si 共价键形式结合,这种共价键能够使金属基体表面发生钝化反应不仅能够提高涂

层的附着力,也能提高涂层的耐蚀性能。

1.1 有机硅烷偶联剂

一般来说,所有含三烷氧基酯类官能团的硅烷都可以用作金属表面预处理剂.使用有机硅烷偶联剂的最有效方法是,将硅烷偶联剂溶于水并且水解形成稀的有机硅水溶液,例如:



Y-为有机官能团,即能与涂层中的有机聚合物发生交联反应的基团.通常,烷氧基定量水解生成活性的硅烷醇基,依靠硅烷醇基与金属作用形成有机硅烷薄膜,有时水解不完全也能形成较高质量的有机硅烷薄膜,这是因为当被处理的金属暴露于空气中时,剩余的未水解的酯基遇到空气中的水汽或者表面上吸附的水进一步水解的结果。

有机硅烷偶联剂的结构和组成(1种或2种)、水溶液的浓度和pH值等对涂层与金属基体的结合力都有很大影响,一旦这些因素确定之后,可以通过浸涂、喷涂和刷涂等方法将硅烷偶联剂溶液涂敷在金属表面上,形成有机硅薄膜,因此和须进行严格优化设计.目前,得到成功应用的有机硅烷偶联剂见表1.硅烷偶联剂处理效果不仅与金属基体有关,而且仍有很多因素很难预测,如:

(1)金属氧化物有较高的表面能,并且含有反应性的羟基,结果使许多硅烷产生颠倒吸附,Y-官能团被金属氧化物吸附而硅烷醇基向外.因此Y-官能团不能与涂层中的聚合物发生交联反应,也就形成不成耐水解的共价键,只能形成对水敏感的氢键。

(2)金属氧化物中的羟基通常是碱性的,各种金属氧化物的碱性不同.硅醇基团则是酸性的,硅醇的酸性依赖于Y-官能团的性质.二者的酸碱性越强,反应所形成的共价键越稳定.并非所有的硅烷-金属结合都能反应形成稳定的共价键。

(3)硅烷偶联剂水解后还会发生缩聚反应,水溶液因缓慢聚合并最终形成沉淀.这种聚合反应对在金属上形成的硅烷薄膜是不利的,因为它减少了耐水共价键的数量.实验发现,许多硅烷偶联剂在pH

=4时水解速度快而聚合速度慢.但是在较高pH值时,水解和聚合反应的速度都快,因而无法形成高质量的硅烷薄膜.也就是说,有机硅烷偶联剂水解溶液的存储寿命有限。

(4)有时涂料中的聚合物决定了应使用哪一种硅烷偶联剂,而不是金属本身,这一点尚无法预测,而只能是探索性的。

1.2 有机硅烷薄膜

实验证明,Y-C_nH_m-Si(OX₃)类有机硅烷能提高陶瓷(如玻璃或者SiO₂以及金属氧化物等)与聚合物的结合力.经过含Y-官能团的硅烷偶联剂处理后,获得单分子层硅烷薄膜修饰的金属-聚合物界面结构,其中硅烷偶联剂中的Y-官能团与聚合物发生交联反应,硅烷醇-OX基团水解形成的-SiOH基团与金属氧化物形成共价键。

van Ooij等通过硅烷在金属表面上的吸附,研究金属和涂层界面的性能,认为这种界面不仅可以提供良好的结合力,而且还具有一定的耐蚀性能.实验发现,将洁净金属浸渍在含Y-C_nH_m-Si(OH)₃的溶液中的确可以得到图1所示的界面,使涂层与金属之间的结合力得到提高,但对涂层的耐蚀性没有影响,说明单分子层有机硅薄膜的性能不理想.通过提高硅烷薄膜的厚度,可以使涂层具有良好的附着力和耐蚀性.理想硅烷薄膜应具备以下条件:

(1)有机硅烷薄膜通过水解硅烷的-OH和-SiOH与金属(或者氧化物)形成的-Me-O-Si-共价键,将薄膜与金属紧紧的锚合在一起,这就意味着有机硅烷首先水解,然后再吸附反应;

(2)金属与水解硅烷偶联剂之间形成的Me-O-Si-共价键必须稳定.实验发现,能形成稳定共价键的金属有Fe和Al,Zn稍差.而Cu等没有-OH基团的金属不易用硅烷偶联剂处理;

(3)有机硅烷薄膜的理想厚度为50~100nm,太薄的膜难以沉积均匀,而且也难以与涂层中的聚合物混合良好,即难以形成互穿网络结构,太厚的薄膜缺乏机械强度且易变脆;

(4)薄膜必须均匀无孔.为了获得均匀无孔的薄膜,必须彻底清洗基体直至表面不挂水珠.另外,为了在优化的厚度范围内得到无孔的均匀涂层,硅烷偶联剂水溶液的浓度也应当;

(5)金属表面第一层的硅烷偶联剂分子的取向必须规则一致;

(6)有机硅烷薄膜中可以有与涂层中的聚合物特定官能团反应的Y-基团.这样,可以使金属与聚合物之间的共价键的强度进一步提高。

Table 1 Some examples of silanes for treating metals

Formula	Acronym	Metals treated
H ₂ N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -Si(OC ₂ H ₅) ₃	γ-APS	Fe, Al
H ₂ N-CO-NHCH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	γ-UPS	Zn
(C ₂ H ₅ O) ₃ Si-CH ₂ CH ₂ -Si(OC ₂ H ₅) ₃	BTSE	Fe, Al
H ₂ C=CH-Si(OCH ₃) ₃	VS	Zn

1.3 BTSE 薄膜与聚合物结合的模型

实验发现^[12], 1, 2-二乙氧基硅酯基乙烷 (BTSE) 等硅烷偶联剂可以明显提高涂层的附着力和耐蚀性, 为了探讨涂层与金属的作用机制, 以 BTSE 为例建立了金属/涂层界面模型 (图 1). BTSE 为二乙氧基硅烷化合物, 不含 Y-官能团, 本身可以用作金属附着力促进剂或者与第二种含 Y-官能团的硅烷结合. 钢铁和 Al 基体采用 BTSE 进行预处理可以提高涂层的耐蚀性, 但是对于 Zn 基体的反应活性不高. 如果有有机硅烷薄膜中含有另外能与有机聚合物反应的 Y-官能团, 其结合力将会增强.

从图 1 中可以看出, 有机硅薄膜首先是通过 Me-O-Si-单元与金属结合在一起, 然后剩余的 -SiOH 基团大多数沿着表面或者在膜内交联, 这种交联发生在聚合物涂层涂敷之前. 如果 BTSE 薄膜与涂层中的聚合物之间有较好的相容性, 则聚合物将渗透到部分交联的 BTSE 薄膜中. 在固化过程中, 与涂层中的聚合物成膜物质发生交联. 在这种模型中, 仅仅是由于形成了互穿网络结构而提高了涂层的附着力. 有时, -SiOH 基团也可以附着在有机聚合物上, 这取决于有机聚合物中的官能团, 如 -SiOH 基团可以与聚氨酯中的异氰基和其它 -OH 反应. 该模型的核心是硅烷偶联剂在金属/涂层界面处形成极薄的化学交联的过渡层.

由于 BTSE 薄膜本身没有 Y-官能团, 因而只能与很少的聚合物发生反应. 但是 BTSE 分子中有 6 个 -SiOH 基团, 底层硅烷中剩余 -SiOH 基团与外层硅烷中的 -SiOH 相互反应. 因此, 根据这一性质, 可以采用两步浸涂法制备相互交联的双层薄膜, 即在 BTSE 薄膜完全交联之前将另一种含 Y-官能团的硅烷沉积到该薄膜上, 两种硅烷相互反应形成牢固附着在金属基体上的双层膜. 实验发现^[12], 在

BTSE 薄膜中加入与聚合物相溶性好的乙烯基硅烷等, 可有效提高涂层的附着力和耐蚀性. 这同样解释了有时聚合物与硅烷官能团之间的化学反应不明显, 但是通过硅烷偶联处理可以得到结合力良好的涂层. 通过 BTSE 和乙烯基硅烷 (VS) 两种溶液浸涂得到的双层硅烷薄膜模型, 见图 2. 此方法包括在 BTSE 和乙烯基硅烷两种水溶液中浸涂.

两步法处理的优点在于提高薄膜的稳定性, 图 2 为用 γ -氨基丙基硅烷 (γ -APS)、BTSE 和两步法得到的薄膜的性能比较. 只有含 BTSE 的薄膜是迅速稳定的, 即比含 Y-官能团的硅烷更容易形成共价键. 另外, 从诱导效应推测, BTSE 的硅醇比 γ -APS 的硅醇具有更强的酸性, 结果 BTSE 与弱碱性的 -OH 反应形成的共价键更强, 并且不易水解. 两步硅烷偶联剂处理法对冷轧钢、电镀钢、热浸镀 Zn 钢、Al 以及合金是合理的^[13]. 经过硅烷处理的良好涂层包括各种粉末涂料如聚乙烯、聚氨酯和环氧等; 溶剂型涂料; 阴极电泳涂料等系统.

2 金属/层界面的设计

为了在金属基体表面上形成性能优异的硅烷薄膜, 不仅要选择合适的有机硅烷偶联剂, 而且要严格处理工艺. 只有这样, 才能使得涂层防腐效果最佳或者涂层存在缺陷时腐蚀速度最小. 为了获得优异的金属/涂层界面, 必须选择合适的清洗工艺, 彻底除去金属表面的水溶性物质和碳氢污染物等; 用有机硅烷偶联剂对金属表面进行处理, 使金属或者金属氧化物与有机硅烷偶联剂之间形成共价键; 涂层下氧化物上的 -OH 基团通过吸收水份形成氢键而引发腐蚀过程, 这些共价键金属可以除去氧化物上的 -OH 基团; 形成的共价键必须稳定, 即在较宽的 PH 值范围内不水解; 在除层固化过程中, 如果界面

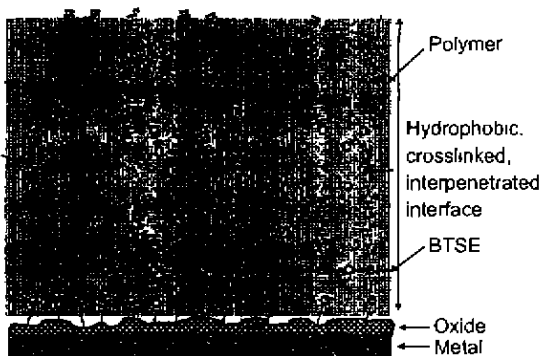


Fig. 1 Model for bonding mechanism of BTSE films to polymers

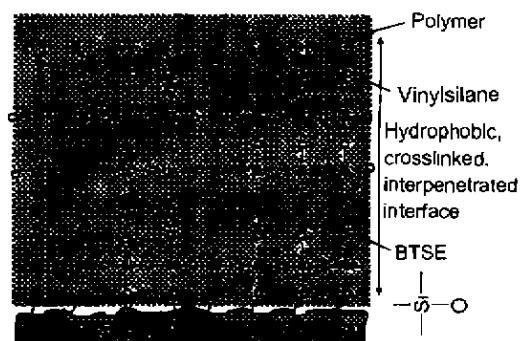


Fig. 2 Interface between polymer and metal modified by a 2-step BTSE-VS silane treatment

是憎水的,其耐蚀性可进一步提高;有机硅偶联剂中含有一些特定的 Y-官能团,在涂层固化过程中可与涂层中的聚合物发生化学交联反应。

BTSE、 γ -APS 和 VS 均用去离子水配置,用醋酸或者 NaOH 调节 pH 值, pH 值分别为 4(BTSE)、6(VS)和 8(γ -APS),溶液中含 10 Vol% 硅烷偶联剂,通过搅拌 1~2h 水解,工作溶液用去离子水稀释至 2~5%。在室温下,把预先清洗的金属试样在硅烷工作溶液中浸涂 2 min;然后用压缩空气吹干即可得到有机硅烷薄膜。为了保证有机硅烷薄膜的完整性,最好用硅烷偶联剂溶液浸涂 2 次,工作液应是新水解制备的,溶液存放时间过长会产生沉淀聚合物涂层通常在硅烷薄膜浸涂 24 h 后涂敷。

3 有机硅薄膜的性能

3.1 盐水浸泡实验

BTSE 薄膜不仅与金属氧化物的结合力强,而且不易水解。因此,甚至在没有聚合物涂层的情况下,BTSE 薄膜也具有极高的耐水和盐水浸蚀的能力。用不同 pH 值的 BTSE 水溶液处理,获得的 BTSE 薄膜在 3% NaCl (pH=6) 水溶液中的腐蚀速率,腐蚀速率是用电化学方法。只有单独用 pH=4~6 的 BTSE 水溶液处理获得的薄膜具有优异的耐蚀性能^[14]。实验后对不同薄膜的化学分析显示, γ -APS 薄膜在实验中完全溶解,而 BTSE 薄膜基本没受影响,这一点可用 BTSE 能的水解和缩聚动力学来解释,当 BTSE 溶液的 pH=4~6 时,水解速度大于缩聚速度,溶液中仅含有简单分子,而在较高 pH 的溶液中,缩聚速度增大,溶液中存在低聚物,从而影响薄膜的性能。因此,只有简单分子才能完全反应,

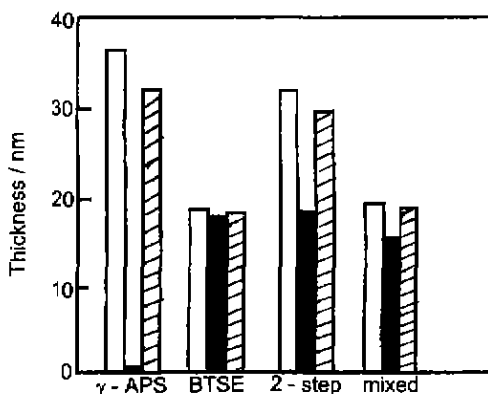


Fig. 3 Stability of Siliane films on 3003Al

□ Fresh film ■ Fresh film, rinsed 2 min. in H₂O
▨ Film aged for 2 days, then rinsed 2 min, H₂O

形成没有缺陷的薄膜^[15]。在 γ -APS 薄膜中,不仅孔隙率高,而且许多分子之间形成氢键降低了与金属基体的结合强度。

另外,铬酸盐钝化膜属阳极性抑制剂,而有机硅烷薄膜则既是阳极性抑制剂,又是阴极性抑制剂。2024Al 经过不同方法处理后,在 3% NaCl 水溶液中浸泡实验的结果示于表 2。BTSE 水溶液的浓度 2%, pH=4, 硅烷薄膜的厚度为 50 nm, 腐蚀形式主要是点蚀。从表 2 中看出,用 BTSE 水溶液处理的 Al 具有优异的抵抗点蚀的能力,经过两次浸涂和烘烤而获得的 BTSE 薄膜耐点蚀性能超过铬酸盐钝化膜。铬酸盐钝化膜具有缺陷自修复能力,而 BTSE 薄膜无此功能,因此一旦出现点蚀,将会进一步发展。

3.2 划痕扩展实验

由于 BTSE 对低碳钢和 Al 等金属具有很强的钝化能力,经过 BTSE 处理的样件即使没有聚合物涂层,暴露于空气中也有很好的耐蚀性。有机硅烷处理的效果主要取决于硅烷偶联剂的种类(1 种或 2 种)及结构、溶液的浓度和 pH 值。冷轧钢板经过碱清洗、磷化、磷化加钝化和浸涂硅烷偶联剂薄膜后,涂层的划痕扩展实验结果见表 3^[16]。实验条件为:聚氨酯涂层厚度为 60 μ m, 200 $^{\circ}$ C 固化 12 min, 涂层划痕宽 0.5 mm, 长 7 cm, 样件在空气中暴露 30 d。从表 3 中可以看出,单独用 γ -APS 处理不起作用,但是可以代替钝化用于磷化的后处理。经过 BTSE 和 γ -APS 溶液两步浸涂处理后获得的涂层具有最佳的抵抗划痕扩展能力。

Table 2 Corrosion performance of 2024Al pre-treated with various agent

Treatment	Salt immersion/h	Corrosion rate/mpy
none	<10	5.3
Chromate	170	0.004
BTSE, 1 dips	80	0.02
BTSE, 2 dips	200	0.01
BTSE, 2 dips cured*	>250	0.004

* cure of BTSE: 15min. at 125 $^{\circ}$ C

Table 3 Scribe creep in painted cold-rolled steel

No	Treatment	Scribe creep/mm
1	Alkaline cleaned only	60 \pm 20
2	Iron phosphated	22 \pm 7
3	Iron phosphated + chromate rinse	12 \pm 4
4	5% γ -APS (pH=6, 2 min)	65 \pm 20
5	Iron phosphated + 1% γ -APS	10 \pm 2
6	2% BTSE + 5% γ -APS	3 \pm 0.5

Table 4 Filiform corrosion of siliane-treated 3003Al*

No	Treatment	Performance in filiform test	
		PET	PU
1	none	4	3
2	chromate	2	1
3	2% BTSE+5% γ -APS	5	5
4	5% γ -APS(high pH)	3	4
5	5% γ -APS(low pH)	2	1
6	5% BTSE	1	1
7	2% BTSE+5% VS	1	0

* 0 - no filiform; 5 - high filiform density, with lengths up to 10 mm

3.3 划痕的针状腐蚀实验

3003Al 经过不同预处理和涂敷聚氨酯(PU)及聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)涂层的针状腐蚀实验结果示于表 4。涂层 65 μm 厚, 200 $^{\circ}\text{C}$ 固化 12 min。划痕的试样首先在 33% HCl 中浸泡 1 h 后, 在相对湿度为 80% 的 40 $^{\circ}\text{C}$ 空气中暴露 4 周, 表 4 中的数据说明, 用单一硅烷偶联剂溶液浸泡处理后, 涂层针状腐蚀减轻, 采用 BTSE 单独处理效果最佳。采用两步法处理, 涂层的针状腐蚀进一步降低, 但是用 2% BTSE 和 5% γ -APS 处理后腐蚀加重, 这与 γ -APS 薄膜的高水溶性有关。

4 结论

有机硅烷偶联剂几乎可以用于所有的金属表面预处理, 代替磷化和钝化; 并可用作腐蚀抑制剂, 以提高涂层的耐蚀性能。即使没有有机涂层, 也能起到

很好的保护作用。偶联剂在溶剂性涂料和低温(200 $^{\circ}\text{C}$)固化(塑化)的涂料防腐中应用是可行的, 但是在象氟塑料和聚苯硫醚等高温(400 $^{\circ}\text{C}$)塑化的涂料防腐中的应用有待于进一步探讨, 因为高温下有机硅烷薄膜将挥发甚至分解, 达不到预期的目的。有机硅烷偶联剂对金属进行预处理, 具有广阔的应用前景。但是从实验室到工业应用还有很多工作要做。如降低偶联剂的凝聚和对组成的敏感性, 提高槽液的稳定性和使用寿命, 研究开发新的硅烷偶连剂,

参考文献:

- [1] 汪国平. 涂料工业, 1990(5): 52
- [2] 汪国平. 涂料工业, 1990(3): 52
- [3] 汪国平. 涂料工业, 1989(6): 51
- [4] 金晓鸿. 涂料技术, 1991(1): 40
- [5] 管从胜. 化工设备与防腐, 1999(6): 15
- [6] 魏仲根. 涂装技术, 1987(3): 34
- [7] Van Ooij W J, Sabata A. J Coating Technol., 1989, (61): 51
- [8] d' Agostino R editor. Plasma Deposition, Acad Ortes, SAN Diego, 1990. d references therein
- [9] Eufinger S, Van Ooij, conners K D. Surf Interface Anal., 1996, (24): 841
- [10] Yuan W, Van Ooij Van W J. Jcolloid Int Sci., 1997, (185): 197
- [11] Van Ooij W J, Zhang B C, Conners K D, Hornstrom S E. AIP Conference Proceedings 354, New York, 1996, 305
- [12] Van Ooij W J, Child T F. Chemtech, February, 1998, 26
- [13] Subramanian V, Van Ooij W J. Corrosion, 1998, 204
- [14] Van Ooij W J, Zhang chunbing, Yuan wei. Electrochemistry Society, 1998, 9741, 222
- [15] Pu Z, Van Ooij W J, Mark J E. J Adhes. Sci. Technol., 1997, (11): 29
- [16] Chunbin Zhang, Thesis PH D. University of Cincinnati, 1997

(续第 113 页)

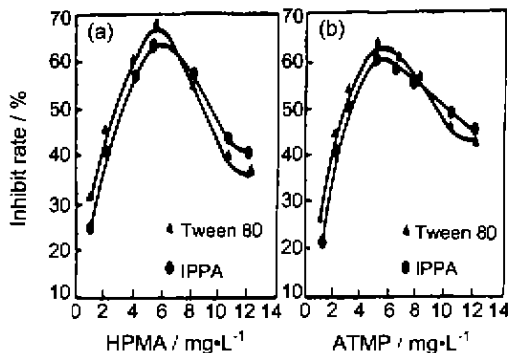


Fig. 3 Relation between inhibition rate and concentration of (a) HPMA (b) ATMP

(a) $\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} = 250 \text{ mg/L}$, $\text{HCO}_3^- = 250 \text{ mg/L}$, HPMA = 7.0 mg/L, IPPA = 1.0 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L pH = 7
 (b) $\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} = 250 \text{ mg/L}$, $\text{HCO}_3^- = 250 \text{ mg/L}$, ATMP = 5.0 mg/L, IPPA = 1.0 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L pH = 7

加表面活性剂时^[4]缓蚀率提高 5% 左右。

3 结论

表面活性剂能够比较明显地改善 HPMA 和 ATMP 的缓蚀及阻垢性能, 并能降低 HPMA 和 ATMP 的用量。

参考文献:

- [1] 郑淳之, 梅建. 水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法. 北京: 化学工业出版社, 1999. 69, 98
- [2] 徐燕莉. 表面活性剂的功能. 北京: 化学工业出版社, 2000. 203
- [3] 中国蓝星化学清洗总公司. 实用精细化工产品配方与应用. 1993. 214
- [4] 邵忠宝, 张丽君, 牛顿等. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5), 311