

硅烷偶联剂在金属上的应用

美国辛辛那提大学(W. J. van Ooij) 威姆教授
北京伯力科新技术研究所(北京 100089) 傅德生 编译
北京大学化学系(北京 100089) 傅原 编译

[摘要] 硅烷偶联剂在金属防腐预处理上的应用是硅烷的一项崭新的应用,并兼具开发前景。起初的工作已证明经硅烷处理的金属上漆后防腐性能有明显提高。近期研究显示,在使用无官能团硅烷的情况下,不需上漆即可达到防腐效果。简要介绍此项技术在诸多应用个替换现有硅酸盐、磷酸盐工艺的情况下,讨论此项技术在电镀锌钢、冷轧钢、铝材及其合金、Galvalume 等材料上的应用。

关键词: 硅烷偶联剂 金属表面 涂层 性能 防蚀性

1 硅烷试剂的选择

原则上讲,所有的三烷氧基酯类的具有官能团的硅烷都可被应用于金属。比较可取的是将硅烷涂到金属上的方法是:

先将稀释的硅烷水解 $XCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3 \rightarrow XCH_2CH_2CH_2Si(OH)_3 + 3CH_3OH$ (X 是有机官能团)。酯基团将定量水解成硅醇基团。当未发生完全水解时,我们仍能够得到高质量的硅烷膜。因为未水解的酯基在金属露于空气中时继续被水解。

对于不同的金属和油漆,需进行对硅烷结构、溶液浓度和溶液的 pH 值的优化。这些参数一旦确定,硅烷膜可通过浸泡、喷涂、刷涂、擦涂等方式先将硅烷溶液涂到金属上,然后再用水洗掉剩余的硅烷溶液。这时,涂层表面即可进行下道工序,如涂漆和粘结键合。

硅烷已成功应用于钢、镀锌钢、Galvalume 和铝合

金,见表 1。

从表 1 可以看出,优化选择出的硅烷依赖于金属的种类。由于以下的原因,这种依赖性还不能很容易的预测出。

(1) 金属氧化物具有高的表面能,并含有活性羟基。故此许多硅烷可能被“倒置”的吸附在金属表面,即硅烷中的有机官能团与金属表面成键而硅羟基却露于硅烷层上。这些与金属键合的有机官能团失去了与高分子涂层(漆层)反应的能力。因此无法形成强疏水键(在这种情况下只能形成对水敏感的氢键)。

(2) 金属氧化物上的羟基通常是碱性的,而硅醇上的羟基却是酸性的。金属羟基的碱性因金属种类不同而异,硅醇羟基的酸性因有机官能团的不同而异。因此,不是任意组合的硅烷与金属都可反应形成稳定的化学键。

(3) 硅烷水解后可发生缩合反应,导致减慢的聚

的丙烯酸树脂基料及多种助剂,具有单组分,使用方便、干燥快、节省能源的特点。

(2) 由于加入了抗氧化剂及抗紫外线剂,使涂膜具有优良的防变质能力。

(3) 提出了该涂膜相适宜涂装工艺,操作简单,效率高。

- 1 U. S. P 3,004,890. 1968
- 2 U. S. P 3,189,615. 1969
- 3 U. S. P 3,004,986. 1968
- 4 特许公报 昭 79-19739. 1990
- 5 特许公报 昭 42-4768. 1990

(收稿日期:1998-09-12)

参 考 文 献

表 1 应用于特定金属的硅烷举例

硅烷名称	简称	分子式	适用金属
γ -氨基硅烷	γ -APS	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	钢、铝
γ -脲丙基硅烷	γ -UPS	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	锌
1,2-二乙氧硅酯基乙烷	BTSE	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	钢、铝
苯乙烯乙氨基 APS	SAAPS	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{APS}$	Galvalume
乙烯基硅烷	VS	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	锌

合反应并最后形成沉淀。这种缩合反应对金属上形成的硅烷膜是有害的,因为疏水键减少了。因此我们需要对水解速率和缩合反应进行研究。通常当 $\text{pH}=4$ 时,许多硅烷快速水解、缓慢缩合。在高 pH 值时,两种反应都很快,故得不到优质的硅烷膜。不仅如此,新制备的水解硅烷溶液的使用期是有限的。

(4) 有一种看法认为,这项技术的低可预测性意味着金属的硅烷化处理是一项需要特定技术和关于水解动力学方面专业化学知识的尝试性的工作。尽管这种看法在许多年前或许是正确的,但我们已经改进了这项金属的硅烷化处理技术,以减少猜测和预测的工作。我们还发现一些硅烷可用于更广泛的金属以获得优质膜(见定义)。在新的工艺中,决定何种硅烷将被应用的不是金属,而是涂漆的种类。

优质膜的定义:

根据我们 10 年来的研究,我们定义的优质硅烷膜具有以下特性:

1) 通过由金属上的羟基和硅醇上的羟基形成的化学键而牢固地结合在金属上; 2) 50~100 μm 厚; 3) 均质地; 4) 膜层中通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键交联(硅醇缩合而得); 5) 膜上有大量的能与高分子反应的有机官能团,使高分子层牢固的结合在被处理的金属上; 6) 在空气中稳定存在。即: 硅-氧-金属键不水解; 有机官能团不氧化。

2 新方法

在新的处理工序中,使用了无官能团的硅烷,如 BTSE,其水解后为 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OH})_3$ 。其它的硅烷也可应用,重要的是这些硅烷都属于无有机官能团的双甲硅烷基乙烷 $(\text{HO})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\{\dots\}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OH})_3$ 。这类硅烷具有许多优点,因此更加适合防腐应用。

双甲硅烷基乙烷具有比有机官能团硅烷更强的酸性,因此与金属氧化物表面的弱碱性的羟基反应更快,

而且形成的键更加稳定。当硅烷沉积后,立刻用水清洗,金属表面的 γ -APS 膜被完全洗掉; BTSE 膜则不然。这是因为 γ -APS 起初主要形成大羟基键,而 BTSE 则瞬间形成抗水解的共价键。BTSE 酸性强,形成的键更加不易水解。因此它的应用比有机官能团硅烷更广泛。

尽管 BTSE 膜本身由于没有有机官能团而不易与高分子反应,但发现: 许多硅烷膜中的具有 6 个硅羟基的分子可以和其它硅羟基反应,这样,硅烷膜将逐渐交联而变得非常致密。如果在其完全交联之前,将有机官能团硅烷沉积于 BTSE 膜上,通过与 BTSE 膜反应形成一种既与底材牢固附着,又在表面层具有高密度有机官能团的双层膜结构。这就是我们开发的两步法硅烷预处理技术。

由于其对金属氧化物的强键合作用和对水解的高抵抗力,用两步法处理的 BTSE 膜即便没有涂漆,仍可在水或盐溶液中稳定存在。经电化学法测试, BTSE 溶液的 pH 值和盐溶液中金属腐蚀速率显示: BTSE 膜具有防腐性能, γ -APS 根本不起作用。腐蚀测试后对各种硅烷膜的化学分析指出: γ -APS 几乎完全溶解,而 BTSE 膜损伤很小。

3- 金属的处理

金属的硅烷化处理牵涉到许多参数的选择,经过许多试验,获得了如下的适用于金属处理方法,这种方法可获得优质膜及最优的防腐性能。

金属的彻底清洗。首先用溶剂(可选)清洗,再用工业碱清洗剂清洗。市场上有统一规格的碱性清洗剂,适用于碳素钢、镀锌钢、铝及其合金。相比之下,酸性或中性清洗剂并非首选清洗剂。主要是因为金属表面有大量碱性羟基,要保留这些羟基以便与酸性的硅烷羟基反应,倘若它们被酸性清洗剂所消耗则必将降低其与硅烷的反应能力。

碱洗后,金属用清水漂洗并被水完全浸湿(即形成无缝水膜)。此时不要干燥。将金属浸到已水解的新鲜硅烷溶液一会儿。剩余的液体用压缩空气吹掉。另一种方法是:选用较稀的硅烷溶液,这样可在空气中自然放干或提高烘干温度。经过这些步骤处理过的金属就可以进行下一步处理了。(如:进入涂漆工序;或继续浸到第二种硅烷溶液中,具体步骤同前)。

上述工艺处理的硅烷膜可放置几周,甚至几个月都不会失效。但有一个例外的是, γ -APS及其它的氨基硅烷在空气中不稳定。因为它们中的氨基可被氧化成亚氨基或羟氨基。尽管对某些高分子基团来讲,这些氧化后的基团仍显示出一定程度的反应性,但由于亚氨基的表面能比氨基小得多,因此它的反应性是很难预测和控制的。对于这类硅烷,浸湿一步可能会出现问题。另外,氨基还可以从空气中吸附 CO_2 。因此,用 γ -APS及其它的氨基硅烷处理金属时要快速处理或保存在干燥的惰性气氛中。

BTSE 硅烷及其它常见的硅烷,如乙烯硅烷(VS)所形成的膜在空气中是稳定的。尽管硅烷膜可以通过逐渐升高温度的方法来干燥,但升温会造成膜内的交联以至降低膜的反应性,而这种反应性的降低并非由于官能团的减少造成的,而是由于自由硅羟基被转化成硅氧烷结构($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)造成的。结果是,随着膜变得越来越致密,使得硅烷和高分子材料形成互穿式网络结构越来越困难。并且,硅氧烷结构与自由的硅羟基相比自由能要低得多,因此液体漆或高分子材料与硅烷膜的浸润会遇到障碍。

4 硅烷溶液的制备

我们发现,大部分被用于处理金属的硅烷是可被水解的乙基硅酸酯或甲基硅酸酯。例如,以([水:硅烷]=[90:10])的体积比将水和硅烷混合。而对于那些微溶于水的硅烷来讲,要在水中添一些醇,如甲醇或乙醇。混合液pH值要调到适当,以同时获得最高的硅烷水解速率和最低的缩合速率。对于多数硅烷来讲,最适合的pH值介于4~6之间;对于脲硅烷来讲,pH值介于8~10之间。调整pH值必须用乙酸(乙酸易于挥发),其它酸会造成腐蚀或脱漆。

另需注意的是,象氨基硅烷或脲基硅烷这样具有碱性官能团的硅烷会与乙酸成盐,故不能用酸式水解法。任何夹杂在硅烷膜中的外来杂质离子或电解质会不同程度地使防腐效果大打折扣。

当硅烷的水溶液变澄清时,水解反应通常已充分,尽管有时并不完全。任何出现的浑浊现象都意味着以形成硅烷的缩合产物。这样的硅烷溶液是不能使用的,因为只有硅烷单体可形成稳定的膜。水解时间通常是1h,高度憎水的硅烷,需要在水中加很多醇,水解得很慢,硅烷中有机官能团的种类和硅酸酯基团的数目将影响水解的速率。举例来讲,BTSE中的第1个硅酸酯基团水解很快,而剩下的硅酸酯基团水解得如此缓慢以至很难使6个硅酸酯基团都水解。

水解时间并不是决定性的。例如BTSE和VS水解1min后就可获得优质膜。尽管这些膜一般比较薄并夹杂一些未水解酯基,但仍可奏效。

5 其它重要的参数

正如前文所述,起防腐作用的优质膜的厚度应介于50~100之间,并通过对水稳定的金属硅氧键和金属表面的氧化物形成共价键。试验过定向单层膜,但这种膜不适合工业条件。过厚的硅烷膜不但浪费硅烷而且使得膜变脆。因此,决定膜厚度的参数还需综合考虑。

在先浸润再吹干的工艺中,硅烷溶液的浓度是决定膜优劣的主要因素。在所有的硅烷和金属的搭配中,我们发现了在实际浓度范围内膜厚和溶液浓度的线性规律。对二步法而言,此线性规律有可加性。

在测试的所有体系和沉积过程中,将清洗后的金属浸在硅烷溶液中的时间长短不影响膜厚,采用的时间为5s~30min。这说明吸附是瞬间完成的,并且在分子程度上,单分子膜的形成取向线性依赖于硅烷溶液浓度。分子的取向是溶液中分子间通过氢键连结和聚合的结果。

膜沉积的时间独立性也解释了为什么浸润金属后要吹干。倘若让湿的液体膜在金属表面自然干燥,许多分子间的连结全丧失,并且膜的整体性将降低。还发现即便对于等厚的膜来讲,吹干的效果要比自然干好。

硅烷膜的温度对膜厚影响甚微。在5~50 $^{\circ}\text{C}$ 的区间内,膜厚增长约2倍。这和我们分子聚合提出的简化吸附模型是相符的。

pH值的影响也是相当的小。pH值的影响只涉及到第一层硅烷分子在金属上的吸附而对于后继的分子层却无影响。第一层膜的吸附方式是相当的重要,因为它将直接决定化学键的强度,继而影响膜对水解的抵抗力,在pH=4时,大部分金属氧化物都在它们的等

电点以下,故带正电。在这个 pH 值,硅羟基还不能高度解离,结果是对一些金属来讲,吸附得不好。另外,当 pH 等于或小于 4 时,金属溶解加剧,也会减少膜的厚度。氨基硅烷不宜在低 pH 值条件下,因为这样会促进氨基与金属表面的结合,对于防腐处理是致命的。

但对于 BTSE 来讲,由于它比其它硅烷的酸性都强,所以即便在 pH=4,金属表面已带正电的情况下,吸附仍可顺利发生。这个 pH 值是最适合的条件(pH 值高助水解,反之助缩合)。

6 硅烷处理的用途

在许多领域,硅烷处理显示出了与现有工艺相当或比现有工艺更好的防腐效果。这项工艺还处在初级阶段,即这里介绍的实例还未用在工业规模中。但一些金属处理公司的研究机构正在将其拓展到工业规模上。最近我们会看到第一个工业级的应用。

下面将硅烷处理和铁盐磷化、锌盐磷化及铬酸盐处理作比较,所用的漆是标准的粉末涂料(聚酯和聚氨酯),所进行的测试是标准的盐雾试验(ASTM B-117)、室内循环加速测试。测试面板通过测量刻蚀宽度(在漆面上以 45°角刻划后的腐蚀扩展情况,对于 Galvalume,则边上的腐蚀增长)而作比较。在测试时,漆板有三边被蜡封,第四边被剖光。在白锈抑制测试中,叠片测试在 60°C、90%RH 的条件下进行。丝状腐蚀测试是按照上漆铝材的一种欧洲标准(1hHCl 活化后置于 40°C、90%RH 的环境中)。

表 2 涂漆冷轧钢的刻蚀宽度

处理方法	刻蚀宽度/mm
只用碱洗	60±20
铁盐磷化	22±7
铁盐磷化+铬酸盐漂洗	12±4
5% γ -APS, pH=6, 2min	65±20
铁盐磷化+1% γ -APS	10±2
2% BTSE+5% γ -APS	3±0.5

我们对多种漆体系进行了硅烷处理。对于上漆的冷轧钢来说,最合适的硅烷处理是用 BTSE 漂洗后再用 γ -APS 处理,浓度和 pH 值都已优化,所用的漆是粉末涂料。表 2 显示了试验结果。

最优硅烷的选择依赖于清洗工序是否形成了富铝或富锌的表面。若要获得更好的抗边蚀效果,需添加一种抗腐蚀性料在漆中,而硅烷只起到增强漆的粘结力的作用。

我们还在探索在铝制饮料罐、电镀钢订书钉、车用钢板上应用硅烷处理技术。

有一些金属是不涂漆的,硅烷处理相对于现有的处理方法有明显优势。用 VS 处理热浸锌镀钢在抑制白锈的效果上比铬酸盐工艺好。而且,硅烷可增强漆与金属间的粘结力,故涂漆前不必涂去。

Al 2024 航空合金由于其中铜的含量高而在盐浸试验中表现不佳。此金属在 BTSE 处理后,在 3% NaCl 中连续浸泡数周可明显减少抗蚀。

在 TiZn 合金顶棚板材的首项试验显示:BTSE、VS 在循环加速试验中可增强金属的抗风化侵蚀的特性;且野外测试正在进行中。BTSE 涂层还可用来抑制 Al 386 厨刀柄与不锈钢刀刃电化学接触中的脱色效应以及手表铬制表框的防腐。

7 研究展望

含有机官能团与不含有机官能团的硅烷抗金属腐蚀技术是近年来金属表面防腐工程中的重要进展。很明显,这些硅烷处理工艺是替代铬酸盐工艺的很有前景的技术。然而在大规模应用的工业之前,还需要作大量的研究工作,特别是要将此工艺移植到条件恶劣的实际工业生产中。这意味着,溶液浴要更加稳定,要考虑减小缩合反应的添加剂的应用,抗污染物和侵入物的敏感度还需测定并加以改善,而且新的更有效硅烷还有待发现。

(收稿日期:1998-11-15)