

提高硅烷试剂溶液稳定性的研究

徐 溢, 滕 毅, 唐守渊

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘 要: 硅烷试剂 (SA) 在金属防腐蚀和提高表面外涂层附着方面的应用是一崭新应用领域, 本工作研究了该技术工业化的关键问题之一 SA 溶液的稳定性, 针对提高稳定性的外加试剂进行了探讨; 通过对溶液状态和电导率及其它一些相关参数与稳定时间关系的研究, 得出可有效提高 SA 稳定性的添加剂, 同时由相应的工艺试验, 检验在这些影响因素下稳定性对硅烷膜的耐蚀性及再处理能力的影响。

关键词: 硅烷试剂; 添加剂; 稳定性; 金属表面处理

中图分类号: TGI78 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-748X(2002)05-0193-03

IMPROVING THE STABILITY OF ADDITIVES OF SILANE AGENT SOLUTION APPLIED TO METALLIC SURFACE TREATMENT

XU Yi, TENG Yi, TANG Shouyuan

(Chem & Chem. Engineering College, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: It is a potential technique to apply silane agents to metallic anti-corrosion and to increasing adhesion between metal and coatings. The stability of silane solution is the key point for industrialization of this technique. Additives which can increase the solution stability have been investigated by researching the solution state, conductivity and other parameters. The optimal additive for increasing solution stability is determined, characteristics of the film formed on metal under the relative processing conditions are detected and the effects of various factors on the stability is studied at the same time.

Key words: Silane agent; Additive; Stability; Metallic surface treatment

1 引 言

硅烷试剂 (Silane Agent, SA) 在相互没有亲和力而难以相容的界面之间起着“桥梁”的作用。90 年代国外学者^[1]提出了利用硅烷试剂与金属表面的氧化层形成化学键, 来改变金属表面的性质, 处理件具有耐蚀性好、与涂层结合牢固、无污染的特点, 但由于这项技术的低可预见性, 尚未实现工业化。目前硅烷试剂在与金属匹配问题上的研究国外有明显的进展^[2], 但由于硅烷试剂的特点, SA 使用液的稳定性一直是这项技术实现工业化急待解决的问题, 国内外这项工作的进展不大。本文通过研究影响 SA 水解液稳定性的因素, 找出其一般规律, 特别研究了稳定添加剂对 SA 使用液的稳定性的改善; 并通过使用相应的溶液处理样片, 验证溶液稳定性对 SA 膜的耐蚀性及后续工艺的影响。以期使这项技术能够广泛地应用于工业领域。

2 试验部分

2.1 原料及仪器

SA 工业品 (天津化学试剂厂); SA 和 SA 工业品 (哈尔滨化工总厂); 99.5% 乙酸 (AR) (重庆化学试剂总厂); 酸洗液自制; 碱洗液自制; HKCB-3 恒控磁力搅拌器 (温州市医疗电器厂); DDS-11A 型电导率仪 (上海雷磁仪器厂); MAGNA-IR 550 型红外光谱仪 (American Nicolet Co.); 其它为试验室常用试剂和仪器。

2.2 试验内容

2.2.1 SA 液的配制^[3]

试验使用 SA 中间液和稀释液, 中间液按如下比例配制 SA EtOH H₂O = 1 (1 ~ 10) 1; 稀释液是将相应的中间液水稀释至 1% ~ 10%。

2.2.2 SA 液电导率的测定及溶液状态试验

在溶液配制初期每隔半小时测定一次溶液电导率, 以后每天测定一次。由于硅烷溶液的电导率较小, 须记录纯水的电导率作为参比; 以白纸为背景观察 SA 溶液的状态 (清、浑、有无胶体析出等), 目测

收稿日期: 2001-05-19

法定性判断使用液的稳定性与时间的关系。

2.2.3 样片试验

样片的处理工艺为:除油除锈 水洗 碱洗 水洗 涂覆 老化 后处理。试验选用钢铁试片,采用浸涂工艺,浸涂时间控制在 5min,室温下用风吹干老化;按 GB 680—86 进行 3%硫酸铜点蚀试验判断膜的耐蚀性,电化学腐蚀试验进一步验证膜对基材的防护能力。

3 结果与讨论

3.1 硅烷稳定性的影响因素

硅烷溶液的稳定性除了受本身结构特征影响外^[4],还受溶液的 pH 值、温度、溶液介质的影响。实验发现^[3,5];本文选择的三种硅烷试剂 SA₁、SA₂、SA₃,pH 值在 3.8~4.4 时溶液均较为稳定;随温度升高,SA 溶液的稳定性下降;乙醇能较好地解决溶液的分散问题,决定选用乙醇作为助溶剂,采用混合溶剂介质配制 SA 使用液。添加剂的选用能改善溶液的稳定性,是溶液稳定性条件中一个较为灵活的重要条件,也是解决溶液稳定性的一个突破口。

3.2 添加剂的研究

不同添加剂下溶液状态试验结果见表 1。

表 1 不同添加剂对溶液状态的影响

添加剂	30%SA 溶液稳定时间(d)		
	SA ₁	SA ₂	SA ₃
无机强碱弱酸盐	0.5h	0.5	8
无机强酸弱碱盐	1	2	15
酚类化合物	4	10	40
多元醇类化合物	7	17	40
无添加剂	6	12	30

3.2.1 无机盐类

选用 0.1%~0.5% 的碳酸钠和氯化铵作为添加成分,观察 SA 溶液的状态变化。加入强酸弱碱和弱酸强碱盐后溶液的稳定性反而下降了,向体系中加入无机盐,与使用酸或碱调节溶液的 pH 值^[6]有着相似的效果,但这并不是无机盐带来的唯一影响,其它的还有加入无机盐带来的离子效应、溶剂化效应等,所以综合考虑 SA 体系中加入无机盐对于体系稳定是不利的。

3.2.2 酚类

酚类化合物作为一种常用高分子反应的链转移型阻聚剂及缓聚剂,能有效抑制聚合反应的发生。但酚类化合物吸取体系中的氢原子,减少了氢离子的数量,降低了其进攻硅羟基的几率;而不是通常情

况的先吸取氢离子,形成酚氧自由基,进而与其它自由基偶合终止的机理。由于是吸取氢离子,因此也抑制了 SA 水解的进行^[4]。可认为酚类化合物作为一种阻聚剂类型的添加剂在这个体系中是不好的。

3.2.3 多元醇类

多元醇作为一种多羟基化合物在体系中并不参加反应,可以形成大量氢键,由于氢键的存在,溶液中的硅醇能够比较稳定地存在,这样硅醇羟基发生缩合反应的几率就大大降低了。加了丙三醇的体系稳定时间较未加的有一定提高(表 1),它不参加体系内的反应,其作用仅仅是物理过程,对硅烷体系本身的反应没有影响。

3.2.4 SA 体系稳定性的电导率测定结果

电导率测定法不会破坏和干扰 SA 体系水解平衡,使用乙醇和水(SA 1 1 1)的混合溶剂并添加不同添加剂,在不同 pH 下测试了相应 SA 溶液的电导率随时间的变化规律,探讨这些因素对 SA 溶液稳定性效果的综合影响^[5],结果见图 1。

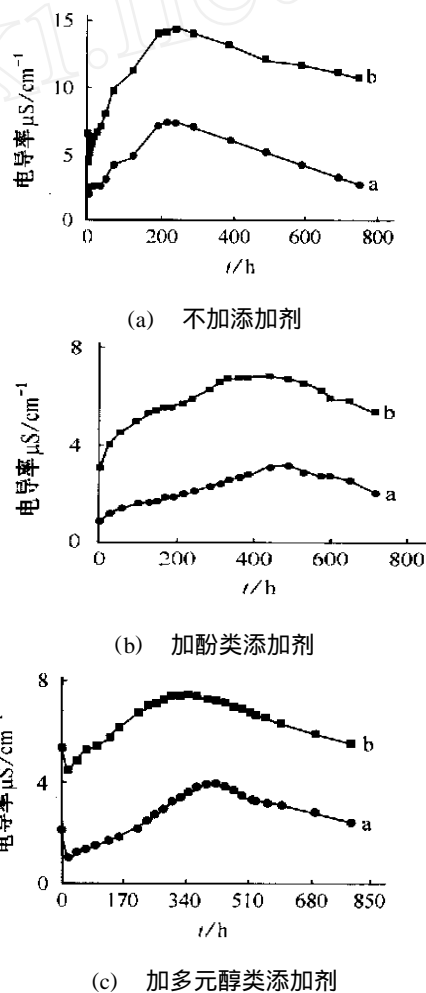


图 1 SA 1 1 1 体系在不同 pH 和添加剂时电导率的变化
a. 不调 pH 值 5~6 b. 调 pH 值 4

在加入添加剂的体系中,添加剂的加入量为:在中间液中占 0.5% (体积分数,下同),稀释液中为 0.045%。试验结果显示,添加剂对体系的电导率有明显影响,所有体系的电导率均呈现先上升后下降的趋势,与其原溶液的电导率变化趋势[5]相比,上升和下降的速度均明显减缓,这种减缓表明了水解和缩合反应的减缓。由图 1,发现加入添加剂后,电导率极大值峰形出现后移且出现高平台,这说明添加剂的加入既减缓了水解反应速度,同时也减缓了缩合反应过程;而调节溶液的 pH 值对水解过程有利,因为图中调节 pH 的 b 线电导率上升的斜率较不调 pH 的 a 线稍有增大。

3.3 样片试验

利用前述讨论的外加添加剂,配制相应的 SA 溶液进行样片实验。通过 3% CuSO₄ 的点蚀试验和自然防锈期,得到表 2 数据。

表 2 钢铁试片 3%CuSO₄ 点蚀数据

SA	阻聚剂调 pH4~5	3%CuSO ₄ 点蚀时间	自然防锈期
		min	d
SA	多元醇	0.18	10
	多元酚	8.0	5
	无机盐	7.0	0.5
	多元醇	8.5	40
SA	多元酚	3.5	25
	无机盐	7.0	5
	多元醇	40.0	40
SA	多元酚	40.0	23
	无机盐	36.0	8
SA		11.0	7
SA		8.0	30
SA		32.0	30
磷化		1.33	3
白铁片		0.03	0.5

同时对相应钢铁试片进行了电化学腐蚀测试,采用动态恒电位极化曲线评析硅烷膜的缓蚀能力,从电极电位的变化推算出瞬间腐蚀速度 i_{corr} ,典型的结果参见表 3。可见经硅烷处理的钢铁试片,耐蚀能力较磷化处理的试片提高很大,添加多元醇的体系效果更好一些。

硅烷处理试片耐蚀性明显优于磷化处理片和未

表 3 在浓度为 20%、pH4.3 氯化铵溶液中铁片的自然腐蚀电流和自然腐蚀电位

项目	类型			
	白铁片	磷化铁片	SA 处理 的铁片	SA 和多元醇 处理的铁片
自然腐蚀电流 密度/ $A\ cm^{-1}$	2.29×10^{-5}	5.83×10^{-6}	2.84×10^{-6}	1.36×10^{-6}
自然腐蚀电位/V	-1.05	-0.74	-0.66	-0.58

处理钢铁片,说明硅烷膜能起到优良的防护作用;添加阻聚剂的硅烷膜耐蚀性较未添加阻聚剂的硅烷膜有所提高,但添加剂对膜耐蚀性的提高没有太大影响,但其使 SA 溶液存放时间延长、使用效率提高并降低成本,因此仍具有较大实用价值。

4 结 论

硅烷试剂在提高金属表面涂层附着方面有重要作用,SA 溶液的稳定性问题是该技术工业化的关键问题之一。本研究表明,硅烷溶液的稳定性受本身结构特征、溶液的 pH 值、温度、溶液介质及添加剂的影响,多元醇是可以有效提高 SA 稳定性的添加剂。通过试验和检验,获得稳定的 SA 溶液并制得相应的硅烷膜处理件具有较常规工业磷化表面处理更好的耐蚀性。

参考文献:

- [1] Subramanian V, Van Ooij W J. Silane based metal pre-treatments as alternatives to chromating[J]. Surface Engineering, 1999, 15(2): 1~5.
- [2] Lang Y, Kim H. Copolymerization of the Silane-modified polyvinylimidazole as a metal corrosion inhibitor[J]. J Appl Polym Sci, 1995, 56: 1495~1504.
- [3] 徐 溢,王 楠,张小凤,等. 直接用作金属表面的新型防护涂层的硅烷偶联剂水解效果分析[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(4): 157~159.
- [4] 杜作栋,陈剑华,等. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990, 237~239.
- [5] 徐 溢,徐铭熙,王 楠. 金属表面硅烷试剂防腐涂层性能测试[J]. 应用化学, 2000, 3(17): 331~333.
- [6] 黄 伟,黄 英,等. 原硅酸乙酯的水解缩聚[J]. 有机硅材料及应用, 1999, 13(3): 38~43.

书 讯

《机械工程材料测试手册》全套书共分四卷。《化学卷》(180元/册)、《物理卷》(170元/册)和《力学卷》(120元/册)现已出版,《腐蚀与摩擦学卷》(130元/册)将于 2002 年第二季度出版。请需订阅的单位和个人与上海材料研究所发行中心联系。银行汇款请写上海材料研究所,开户行:上海工行虹口大柏分,帐号:1001232009014409183,请写明书款。邮汇请寄上海材料研究所发行中心,邮编:200437。地址:上海市邯郸路 99 号,联系电话:(021) 65556775-311,传真:(021) 65526355。发行中心联系人:王 敏先生。