

文章编号:1000-582X(2002)10-0072-03

金属表面处理用硅烷试剂的水解与缩聚

徐溢,唐守渊,滕毅,张晓凤

(重庆大学化学化工学院,重庆400044)

摘要:硅烷试剂膜用作金属表面防腐蚀和提高外涂层附着力的新技术,正在日趋成熟。对影响硅烷试剂(Silane Agent, SA)溶液稳定性的核心——水解和缩聚过程进行了分析探讨。通过对溶液的状态、电导率及其它一些相关参量的测试和分析,探讨了影响SA水解的因素如温度、pH值、溶剂、添加剂等及其变化趋势和规律;同时提出了可以改善SA溶液稳定性的控制因素和方法,为SA用作金属表面处理的技术实用化提供理论和实践指导。

关键词:硅烷试剂;水解;缩聚;金属表面处理

中图分类号:TG178

文献标识码:A

硅烷试剂作为一种结构独特的物质,同时具有与无机和有机物反应的官能团,已经广泛应用于聚合物、塑料、橡胶、胶粘剂等领域。硅烷试剂能在相互没有亲和力的界面之间起着“桥梁”的作用^[1]。90年代,国外学者提出了利用硅烷试剂(SA)与金属表面的氧化层发生化学键合,来改变金属表面的性质^[2]。该工艺处理件具有耐蚀性好、与涂层结合牢固、无污染等特点。国内这方面的研究工作尚少。前期的研究工作^[3]中发现由于硅烷试剂的特点,SA使用液的稳定性一直是这项技术有效实现急待解决的问题。笔者主要针对这一研究领域SA试剂的作用机理和效果进行研究,分析影响SA水解液稳定性的因素,力求找出其一般规律,以期为这项技术实用化提供理论和实践指导,使其能够广泛应用于工业领域。

1 试验部分

1.1 原料及仪器

SA I(CR,天津化学试剂厂);SA II(CR,哈尔滨化工总厂);SA III(CR,哈尔滨化工总厂);乙酸(CR)不少于99.5%(重庆化学试剂总厂);酸洗液自制;碱洗液自制;HKCB-3型恒控磁力搅拌器(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(美国Nicolet公司);pHS-25型pH计(上海雷磁仪器厂);其它试剂和仪器为实验室常用仪器。

1.2 SA液的配制

由于SA不能完全溶于水相,因此在配制SA液时,我们选用的是醇助溶剂和水作为溶剂。试验使用中间液和稀释液,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稀释至1%~10%。

2 结果与讨论

2.1 SA结构对稳定性的影响

目前在工业上常用的硅烷试剂(Y_nSiX₄)按X基团主要分为烷氧基硅烷和卤硅烷两大类,依据Y基团的不同又可以分为氨基硅烷、脲基硅烷、环氧基硅烷、甲基硅烷等。本试验研究的是烷氧基硅烷试剂,这类硅烷从结构上大体可分为三类,分别是α-官能团硅烷试剂Y-CH₂Si(OR)₃,β-官能团硅烷试剂Y-CH₂CH₂Si(OR)₃,γ-官能团硅烷试剂Y-CH₂CH₂CH₂Si(OR)₃。因取代基的位置对有机硅化合物的稳定性会产生不同程度的影响,当取代基在β位置时,这类结构最不稳定,极易发生Si-C键的断裂;本试验使用的3种硅烷试剂中SAI和SAII属于α-官能团硅烷试剂,SAIII属于γ-官能团硅烷试剂。当取代基在γ位置上时,官能团电子效应对硅原子的影响很小,可以认为这种结构的硅烷试剂是稳定的;当取代

• 收稿日期:2002-06-18

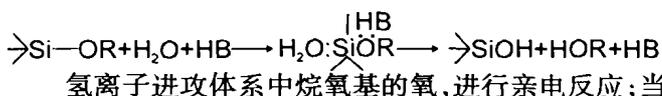
基金项目:重庆市科学技术委员会应用基础研究基金资助项目(2000-6041)

作者简介:徐溢(1966-),女,江苏南京人,重庆大学副教授,硕士。主要从事分析化学科研与教学工作。

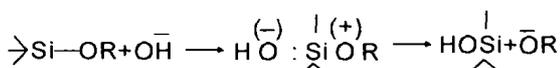
基在 α 位置时,这类结构的硅烷试剂的稳定性介于 β 和 γ 两类有机硅化合物之间^[4]。本实验中的3种30% SA 中间液和5%的使用液稳定周期以 γ 型最长, α 型次之。对于 SAI 和 SAII 同属于 α -官能团硅烷试剂,它们的烷氧基活泼性和取代基的空间位阻效应,SAI 的取代基是氢离子位阻效应可以忽略,而 SAII 的取代基的位阻效应不可以忽略,所以同是 α -官能团硅烷试剂,SAI 没有 SAII 稳定。

2.2 溶液 pH 值对 SA 稳定性的影响

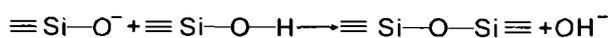
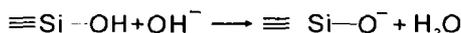
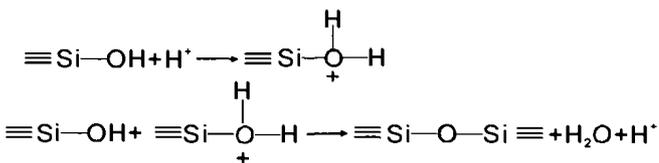
SA 可在酸或碱的催化下进行水解反应,水解反应过程复杂,在酸 HB 催化下,反应机理如下:



氢离子进攻体系中烷氧基的氧,进行亲电反应;当第一个基团水解后,第二个基团的水解速率降低,依次类推,即反应是逐步减速的。在碱催化下,反应式如下,体系中的氢氧根离子对 SA 中的硅原子进行亲核进攻;一般说来酸催化水解过程更容易实现^[5-6]。



硅烷水解后生成的硅醇会发生缩合反应,缩合随着硅原子上的羟基数目的增加而加快。同样,硅羟基的缩合在酸和碱的催化下进行,其反应机理如下所示,碱催化缩合过程更容易实现^[5-6]。



综上所述,酸度对硅烷溶液稳定性的影响是最主要的因素。在不同的酸度下进行溶液稳定性试验(表1),用甲酸、冰乙酸调节溶液的 pH 值偏酸性,用氢氧化钠调节溶液的 pH 值偏碱性,以及不调 pH 值情况,稳定时间以溶液浑浊为限。

表1 不同溶液 pH 值下 SA 使用液的稳定时间 d

硅烷试剂	pH			
	<3.0	3.8~4.4	5.4	9.0
I	8	3	2	10 min
II	10	8	7	120 min
III	≥ 60	≥ 30	≥ 25	≥ 6

由表1可见,在 SA 体系中同时存在水解和缩合两个反应,这两个反应处于竞争状态,为保证体系中硅醇的含量尽可能多,就要控制缩合反应的发生^[2],弱酸性

溶液介质条件更有利于此。通过试验,发现对于选用的3种硅烷溶液,在 pH = 3.8 ~ 4.4 之间时,溶液存放时间最长,此时体系中水解速度大于缩合速度。

2.3 温度、溶剂及水解方式对 SA 稳定性的影响

由于硅醇的缩合是吸热反应,温度升高对于缩合反应的进行有利,温度升高后溶液的稳定时间明显缩短。不同温度段的试验发现 11 ~ 20 °C 为最佳溶液配制温度。

分别采用甲醇、乙醇、异丙醇、水、苯、四氯化碳和水醇混合溶剂进行试验,观察 SA 体系的稳定状况发现,选择水作溶剂无法解决好 SA 的分散溶解问题,醇类是最佳溶剂,硅烷在醇里有着良好的溶解性,且缩合速率小,综合考虑最终选择醇和水的混合体系作溶剂。

水解方式不同对 SA 液的稳定性也有一定的影响。所谓正水解就是将硅烷加入水中,此时体系的 pH 值比较稳定,硅醇的浓度小,形成的胶核很少,不至于形成沉淀;逆水解就是将水加入硅烷中,此时体系中硅醇的浓度会很大,瞬间会形成大量的胶核,这对于 SA 液的稳定是不利的;当体系中硅烷的量不大时,水解方式影响还并不很明显。因此试验选择采用正水解方式。

2.4 稳定添加剂的研究

由于硅羟基之间和硅羟基与硅烷氧基之间存在缩合反应,不利于硅醇的存在,为此考虑使用添加剂,最先考虑采用简单的无机盐类强酸弱碱盐和强碱弱酸盐进行试验,较不加无机盐的硅烷溶液稳定时间缩短。酚类化合物作为一种常用的链转移型阻聚剂及缓聚剂,能够有效地抑制自由基型聚合反应的发生。分析认为酚类化合物能吸取体系中的氢原子,减少了氢离子的数量,降低了氢离子进攻硅羟基的几率^[6-7],抑制了水解的进行,因此酚类化合物是不适宜的稳定性添加剂。试验结果如表2。

表2 添加剂对 30% SA 溶液稳定时间的影响 d

添加剂种类	SAI	SAII	SAIII
无机强碱弱酸盐	0.5 h	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
未添加	6	12	20

多元醇作为一种多羟基化合物在体系中并不参加反应,可以形成大量的氢键,由于氢键的存在,溶液中的硅醇能够比较稳定的存在,这样硅醇羟基发生缩合反应的几率就大大降低了。试验的结果也证明,加了丙三醇的体系稳定时间较未加的有一定的提高。

2.5 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^[8]。根据前面试验的I, II, III三类硅烷, 已知SA的水解反应是逐级进行的, 前面讨论过了温度、溶剂、pH值、添加剂诸因素对SA的水解和缩合的影响情况及相应的机理, 在此基础之上, 使用乙醇和水的混合溶剂并添加不同添加剂, 测试了相应SA溶液的电导率随时间变化规律, 典型的测定结果见图1。

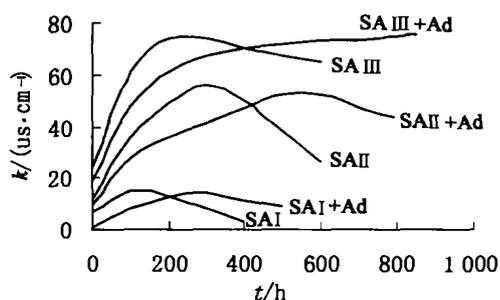


图1 SAI、SAII和SAIII的中间液电导率-时间变化关系

对SAI、SAII和SAIII的中间液进行电导率测定, 在所有试验体系中调节pH值的体系电导率一开始就较高, 原因在于试验使用冰醋酸调节pH值, 相比SA它是强电解质, 导致背景电导率升高。在加入添加剂的体系中, 添加剂的加入量在中间液中的体积分数为0.500, 稀释液中的体积分数为0.045。试验结果显示, 添加剂对体系的电导率有一定影响, 绝大多数体系的电导率下降变缓, 即硅醇缩合过程减缓^[8], 对SAIII发现加入多元醇添加剂后, 电导率的变化没有出现极大值, 而是很缓慢地上升, 这说明添加剂的加入抑制了水解尤其是缩合反应速度, 与前面分析是一致的。

3 结论

通过对影响SAI、II和III三类硅烷稳定性的结构因素、pH值、温度、溶剂、水解方式等的研究, 试验发现溶液pH值的影响是最大的, 最佳的SA稳定体系是采用醇水的混合溶剂的正水解体系, 控制pH值3.8~4.4及水解温度11~20℃; 试验还分析了不同添加剂对SA体系的影响效果; 初步分析了研究中涉及到的这些因素在整个体系中的作用机理, 及对体系稳定性的影响大小, 试验发现多元醇是一种好的添加剂, 它在提高SA液稳定性的同时, 并不降低SA液的处理效果。

参考文献:

- [1] 吴森纪. 有机硅及其应用[M]. 科学技术文献出版社, 1990.315-320.
- [2] SUBRAMANIAN V, VN OOI W J Ooi. Silane based metal pretreatment as alternatives to chromating [J]. Surface Engineering, 1999, 15(2):1-5.
- [3] 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):331-334.
- [4] 杜作栋, 陈剑华. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.237.
- [5] 黄伟, 黄英. 原硅酸乙酯的水解缩聚[J]. 有机硅材料及应用, 1999, 13(3):38-41.
- [6] MCNEIL K J, DICAPRIO J A, WALSH D A, et al. Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of a Silicate Triester, Tris (2-methoxyethoxy) phenylsilane [J]. J Am Chem Soc, 1980, 102(6):1859-1864.
- [7] 潘祖仁. 高分子化学(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.57.
- [8] 徐溢, 王楠, 张晓凤, 等. 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[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(4):157-159.

Hydrolysis and Condensation of Silane Agent for Metallic Surface Treatment

XU Yi, TANG Shou-yuan, TENG Yi, ZHANG Xiao-feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Novel surface treatment technique by silane film is developing for metallic anti-corrosion and coat improvement. The key points, hydrolysis and condensation, for the stability of the Silane agent(SA) solution is investigated, and the effective factors of stability for silane agent solution and the relative rule are discussed. It is found that stability of SA solution is related to the temperature, pH, solvents, SA concentration and additive by studying the state of the solution and the conductivity-time curve of SA solution. Meanwhile, controlling factors and improving methods for SA stability are proposed to guide the practical application of metallic surface anti-corrosion treatment by SA.

Key words: silane agent; hydrolysis; condensation; metallic surface treatment

(责任编辑 张 苹)