

一种多硅偶联剂的合成及其耐腐蚀性能

孙成军, 王柱, 刘海峰

(广州中国科学院工业技术研究院, 广州 510000)

摘要: **目的** 开发可独立用于金属表面防护处理的硅烷偶联剂。**方法** 以巯丙基三甲氧基硅烷 (MPS)、三乙基三甲基环三硅氧烷 (TEMS) 为反应物, 通过巯基-烯烃点击化学反应, 合成一种三官能度硅烷偶联剂 (TSC, 产率 95%), 在马口铁片表面得到一层致密的偶联剂防护涂层。采用 FTIR、 ^1H NMR 分析合成产物的化学结构; 通过 XPS 对涂层结构进行分析, 并采用 SEM 对涂层形貌进行了表征; 采用热重分析、极化曲线、盐雾腐蚀试验等对 TSC 水解液固化涂层性能进行表征。**结果** 红外分析表明, 反应后原料的双键伸缩振动吸收峰 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{S}-\text{H}$ 均消失, 说明发生了反应。核磁谱图 (^1H NMR) 分析表明, 产物结构为目标产物 TSC。XPS 测试结果表明, 涂层与金属表面形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 共价键。TSC 膜层热稳定性能优于 MPS 水解液膜层。盐雾加速腐蚀实验表明 TSC 的防护性能明显优于 MPS, 腐蚀速率为 2.60×10^{-2} mm/a。TSC 膜层的硬度达到了 5H。SEM 分析表明, TSC 涂层表面较 MPS 平整光滑, 缺陷少。**结论** 合成了一种多硅偶联剂, 该偶联剂经水解后可直接用于马口铁片表面处理与防护, 防护涂层性能优异。

关键词: 马口铁片; 硅烷偶联剂; 点击化学; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)02-0171-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.027

Synthesis and Corrosion Resistance of a Multi-silicon Coupling Agent

SUN Cheng-jun, WANG Zhu, LIU Hai-feng

(Guangzhou Institute of Industry Technology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510000, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a silane coupling agent which can be used for metal surface protection treatment independently. A trifunctional silane coupling agent (TSC, yield 95%) was synthesized based on thiol-ene click chemistry reaction of mercapto-trimethoxysilane (MPS) and trivinyltrimethylcyclotrisiloxane (TEMS). A dense layer of corrosive coupling agent protective coating was obtained on the surface of tinplate. Chemical structure of the synthetic product was characterized with FTIR and ^1H NMR. Coating structure was analyzed with XPS, and morphology was characterized with SEM. Properties of the coating cured with TSC hydrolyzate were characterized based upon thermogravimetric analysis, polarization curve, salt spray corrosion test, etc. Infrared results showed that double-bond stretching vibration absorption peaks ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$) and ($\nu_{\text{S}-\text{H}}$) of the raw materials disappeared after the reaction, indicating that the reaction occurred. The ^1H NMR analysis showed that the product structure was target product TSC. XPS test results showed that $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ covalent bond formed on the coating and metallic surface. Thermal stability of the TSC coating was better than that of MPS hydrolyzate coating. Salt spray accelerated corrosion test indicated that protective properties of TSC was obviously superior to that of MPS, and corrosion rate was 2.60×10^{-2} mm/a.

收稿日期: 2017-08-01; 修订日期: 2017-09-20

Received: 2017-08-01; Revised: 2017-09-20

基金项目: 2015 年度南沙区科技计划项目 (2015KF026)

Fund: Supported by the 2015 Science and Technology Support Program of Nansha District, Guangzhou (2015KF026)

作者简介: 孙成军 (1990—), 男, 硕士, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: SUN Cheng-jun (1990—), Male, Master, Research focus: anticorrosion technique.

通讯作者: 刘海峰 (1985—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为有机硅材料。

Corresponding author: LIU Hai-feng (1985—), Male, Ph. D., Associate researcher, Research focus: silicon material.

Hardness of the TSC coating was up to 5H. SEM analysis showed that the TSC coating surface was smoother and less defective than MPS coating. A multi-silicon coupling agent is synthesized and can be directly used for surface treatment and protection of tinplate after hydrolysis. The protective coating exhibits excellent performance.

KEY WORDS: tinplate; silane coupling agent; click chemistry; corrosion resistance

硅烷偶联剂金属表面防护处理技术^[1-2]是近些年发展起来的一种新技术,与传统的金属表面处理技术^[3-4]相比,具有绿色环保、能耗低、耐候性好等优点。将硅烷偶联剂用于金属表面处理已成为金属材料防护领域的研究热点之一^[5-8]。硅烷偶联剂分子中含有有机官能团和多个可水解基团,可水解基团水解后形成的硅醇可以与金属表面形成 Si—O—M (M 代表金属原子)共价键,硅醇之间也可缩合形成 Si—O—Si 共价键,其结果是在金属表面形成完整致密的硅烷膜。这层膜既可以保护基材不受外界侵蚀,同时又具有偶联剂的作用。根据不同的二次涂装涂料选择不同的偶联剂,可提高二次涂装的效果^[9-10]。

前期研究结果^[11]表明,硅烷膜对金属表面防腐效果的好坏与所得硅烷膜的致密程度有密切关系,单硅烷偶联剂(分子中只含有一个硅)硅烷膜的致密性比多硅烷偶联剂膜的差。寻找合适的单体或原料,通过适当的方法合成多硅型偶联剂,对丰富硅烷偶联剂种类具有重要意义,也为偶联剂在金属表面防护处理的应用提供了更多的选择。

巯基-烯炔点击化学反应^[12-13]具有反应快速、操作简便、产率高的特点,在常温下以紫外光引发,较短时间即可完成反应,原子利用效率高,符合绿色化学的原则。利用巯基-烯炔点击化学反应,使含巯基的单硅偶联剂与多乙烯基分子反应,可制得多硅型偶

联剂,这类多硅型偶联剂的分子结构具有可设计性。经筛选,本文以巯丙基三甲氧基硅烷和三乙烯基三甲基环三硅氧烷为反应原料,通过巯基-烯炔点击化学反应合成一种三硅型偶联剂,经水解后将其直接用于马口铁片的表面防护处理,综合评价其防护性能,以期拓展可用于金属防护处理的硅烷偶联剂种类。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

三乙烯基三甲基环三硅氧烷(ViD3): AR, 郑州阿尔法化工有限公司。巯丙基三甲氧基硅烷(MPS)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA)、二氯甲烷(DCM)、乙醇、乙酸等: AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。马口铁片: 方舟涂料仪器有限公司。去离子水: 自制。

1.2 三硅型偶联剂的合成

将 ViD3 溶于 DCM 中,加入等化学计量比的水解 MPS,混合均匀后加入 MPS 物质的量 1% 的 DMPA,溶解;室温搅拌,紫外光(365 nm)照射 30 min 即反应完毕,反应路线见图 1。合成的产物通过减压蒸馏,除去溶剂 DCM 及未反应的小分子单体,于真空干燥后得产物 TSC(按质量计算,收率为 95%)。

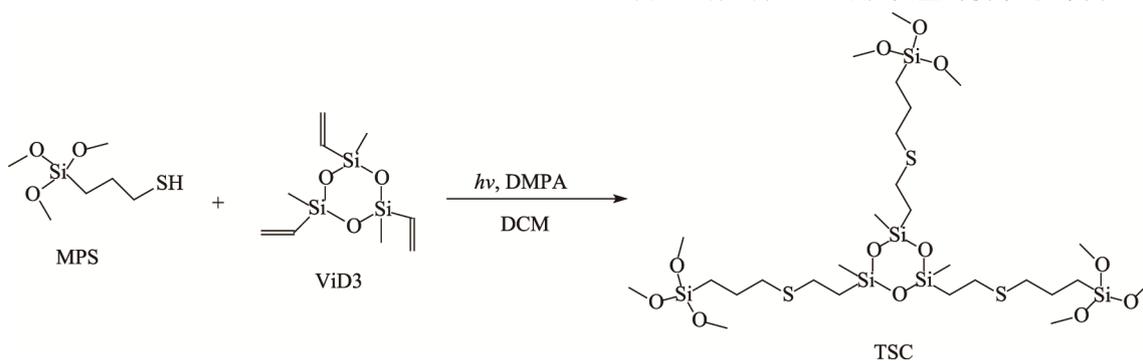


图 1 三硅型偶联剂 TSC 的合成示意图

Fig.1 Schematic diagram of TSC synthesis

1.3 TSC 水解液的制备

配制 TSC 水解液,室温放置 24 h 后使用,其中:TSC 质量分数为 10%,乙醇质量分数为 84.5%,水质量分数为 5%,乙酸质量分数为 0.5%。同时配制 MPS 水解液作为对照组。

1.4 防护涂层的制备

用 600# 砂纸将马口铁片打磨后,置于含有洗涤剂的水中清洗,除去铁屑,然后在乙醇中超声清洗 5 min 后快速吹干,浸入配制好的偶联剂水解液中 30 s 后取出,在 120 °C 烘箱中固化 180 min,即制得马口铁片防护涂层,降至室温备用。

1.5 性能测试

红外光谱(FT-IR):采用日本岛津公司的 IRAffinity-1s 型傅里叶变换红外光谱仪测试,扫描范围 4000~400 cm^{-1} 。核磁共振 (^1H NMR):采用德国 Bruker 公司的 AVANCE Digital 400 MHz NMR 进行测试,氘代氯仿为溶剂。X-ray 光电子能谱(XPS):采用美国 Thermo Fisher Scientific Co. Ltd 公司的 250Xi 型 X-ray 光电子能谱仪进行测试,扫描宽度 0~1360 eV,透过能为 100 eV,步宽为 1 eV。热失重分析(TGA):采用日本岛津公司的 DGT-60 型差热热重同步分析仪测试,升温区间为 30~800 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气气氛。采用日立 S4800/8010 型扫描电子显微镜对涂层表面形貌进行表征。

极化曲线(PCA):采用武汉科思特仪器有限公司的 CS350 型电化学工作站进行分析,选择线性扫描伏安模式,扫描范围为 -3~3 V,扫描速率 50 mV/s。采用三电极体系,工作电极为马口铁防护片,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,电解液为 3.5%NaCl 溶液。

盐雾腐蚀实验(SST):采用广州市鼎井电子科技有限公司的 DYW-750 型盐雾腐蚀试验箱,喷雾介质为 3.5% NaCl 溶液,温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 。采用周期式腐蚀模式,20 s 为一个喷雾周期。

耐冲击性能:按 GB/T 1732—1993,采用天津市精科材料试验机厂的 QCJ 型漆膜冲击器测试。耐弯曲性能:按 GB/T 6742—2007,采用天津市精科材料试验机厂的 QTX 型漆膜弹性测定器测试。附着力:按 GB/T 9286—1998,采用深圳市三诺电子仪器有限公司的 QFH 漆膜划格仪测试。硬度:按 GB/T

6739—2006,采用深圳市三诺电子仪器有限公司的铅笔硬度计测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 与 ^1H NMR 分析

图 2 是反应物与产物的红外光谱图。MPS 的红外谱中,2560 cm^{-1} 处为巯基 S—H 伸缩振动吸收峰,2830 cm^{-1} 处为其甲氧基 C—H 吸收峰。ViD3 的红外谱中,3060 cm^{-1} 与 3016 cm^{-1} 为 C=C 双键中 C—H 伸缩振动吸收峰,1600 cm^{-1} 为 C=C 双键伸缩振动吸收峰。产物 TSC 的红外谱中,2560 cm^{-1} 处 S—H 的特征吸收峰、1600 cm^{-1} 处双键的特征吸收峰和 3060 cm^{-1} 处双键 C—H 伸缩振动吸收峰均消失,这表明反应物发生了反应。

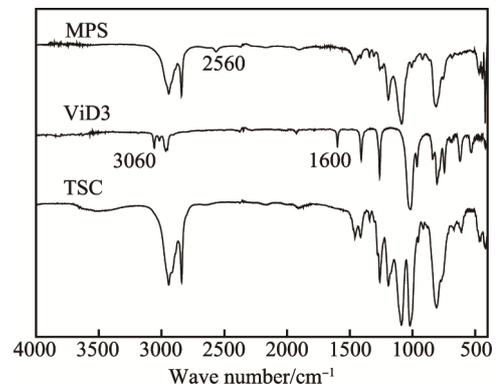


图 2 反应物 MPS、ViD3 与产物 TSC 的红外谱图
Fig.2 Infrared spectrum of reactant MPS, ViD3 and product TSC

为进一步确认产物结构,采用 ^1H NMR 对反应物及产物结构进行了分析,结果如图 3 所示。从图 3 各

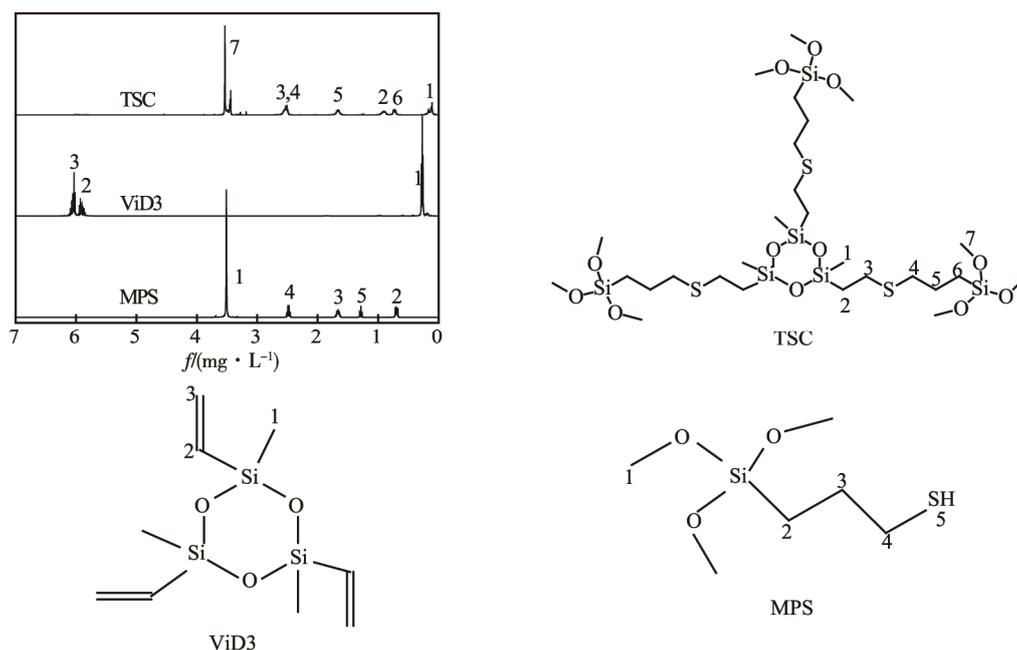


图 3 反应物 MPS、ViD3 与产物 TSC 的 ^1H NMR 谱图及其对应的化学结构式
Fig.3 ^1H NMR spectrum and their chemical structures of reactant MPS, ViD3 and product TSC

曲线中可以读出, MPS:(C1, 3.51);(C2, 0.67~0.70);(C3, 1.62~1.70);(C4, 2.46~2.51);(C5, 1.27~1.31)。ViD3:(C1, 0.27);(C2, 5.88~5.95);(C3, 6.00~6.07)。TSC:(C1, 0.13);(C2, 0.85~0.96);(C3, C4, 2.49~2.56);(C5, 1.63~1.70);(C6, 0.71~0.75);(C7, 3.54)。3种物质中各自氢原子的数量积分值列于表1, 可知, MPS、ViD3及TSC的积分值与氢原子理论数值基本一致。综合FTIR与¹H NMR的分析结果可知, MPS与ViD3反应生成了TSC。

表1 MPS、ViD3与TSC不同化学位移氢的积分值
Tab.1 Integral value of ¹H NMR of MPS, ViD3 and TSC

样品	积分值						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
MPS	9.02	2.06	2.06	2.04	1.00	—	—
ViD3	2.95	1.10	2.00	—	—	—	—
TSC	1.72	1.00	1.01	1.01	1.23	1.05	4.42

2.2 涂层的XPS分析

为证实偶联剂与金属表面是否以共价键链接, 首

先对涂层表面进行XPS测试, 测试结果如图4所示。从图4a和4b可以看出, 涂层主要含C、O、Si、S等元素。从图4c和4d可以看出, 表层本来没有Fe元素, 刻蚀一定时间后, 发现了微量Fe元素(c、d两图中虚线框处), 其结合能为708~710 eV左右, 为Fe2p, 表明Fe与O或S形成了共价键^[14]。

2.3 热失重分析(TGA)

MPS与TSC分别水解后, 经固化得到透明树脂, 对其进行TGA分析, 考察两者热稳定性的差异, 结果如图5所示。从图5可以看出, 在300℃以下, TSC与MPS均较稳定。温度超过300℃后, 两者的质量保持率下降明显, 但是TSC的热稳定性明显高于MPS, 在质量损失为10%时(图5中横虚线处), TSC的耐热温度较MPS的提高了23℃。从MPS与TSC水解后的结构可知, 水解后MPS分子中含有3个Si—OH, 而TSC分子则含有9个Si—OH, 固化后TSC分子的交联程度较MPS的高, 能形成更加致密的结构, 同时TSC分子结构中环体的存在也提高了固化物的热稳定性。

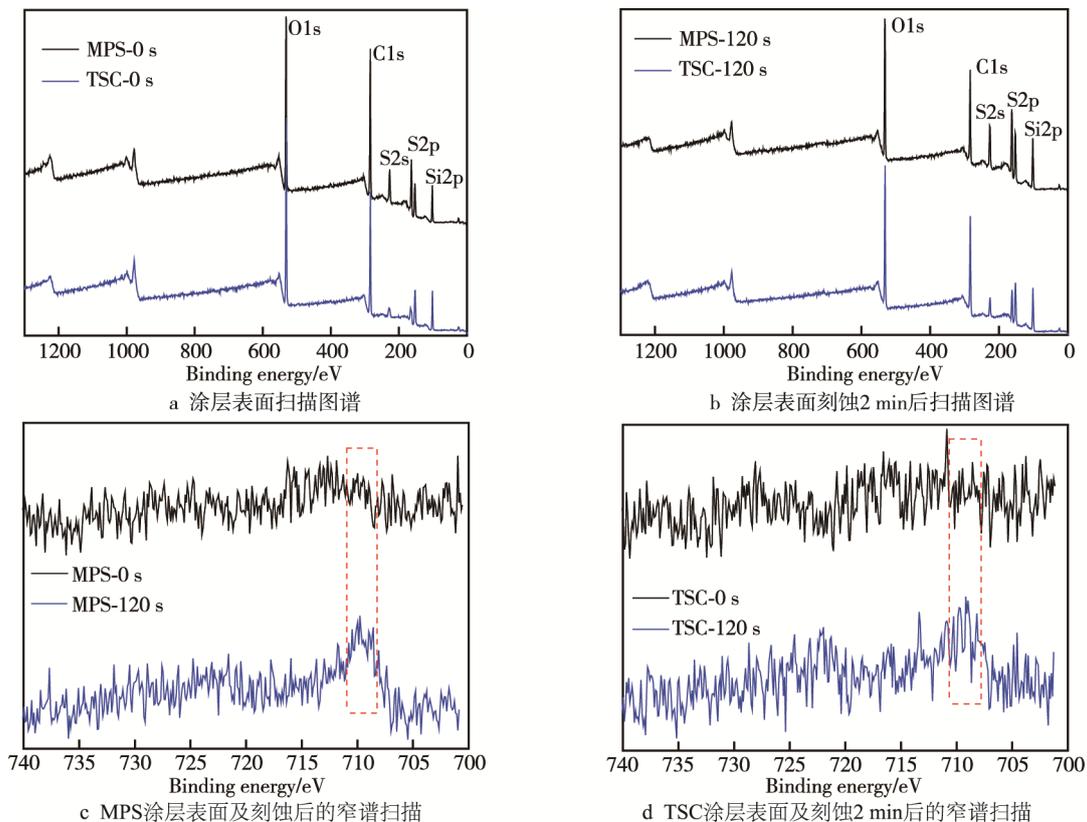


图4 MPS与TSC涂层的XPS图谱

Fig.4 XPS spectrums of MPS and TSC coatings, a): coating surface; b): coating surface being etched for 2 min; c): narrow-spectrum of MPS coating surface and etched surface; d): narrow-spectrum of TSC coating surface and surface receiving 2 min etching

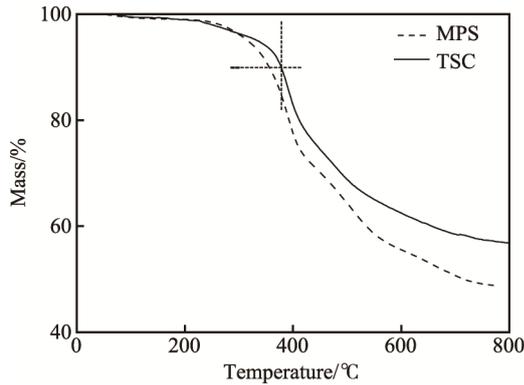


图 5 MPS 与 TSC 水解液固化物的热失重曲线图
Fig.5 TGA curves of cured MPS and TSC hydrolysate

2.4 电化学分析

将 MPS 与 TSC 的水解液涂覆于马口铁片表面，经固化后得到相应涂层，对涂层进行电化学分析，测试涂层的防腐性能，测试结果如图 6 所示。对测试结果进行拟合后，计算所得电化学参数列于表 2。对比两者的腐蚀电位与极化电阻，可以看出，TSC 涂层的腐蚀电位比 MPS 的更正，极化电阻相对于 MPS 提高了 18 倍，TSC 涂层的腐蚀速率较 MPS 的下降了 81%，表明 TSC 涂层的耐腐蚀性能优于 MPS 涂层。

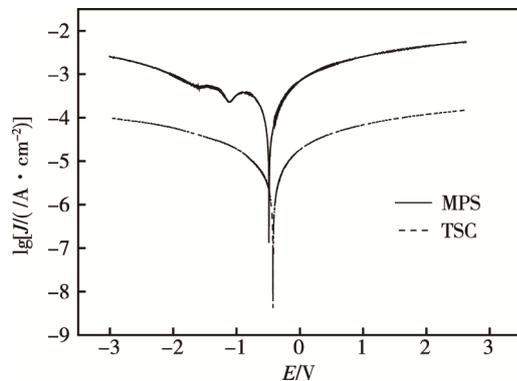


图 6 MPS 与 TSC 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of MPS and TSC coating in 3.5% NaCl solution

表 2 极化曲线拟合参数
Tab.2 Fitting parameters for polarization curves

样品	E_{corr}/V	$J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	极化电阻 $R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$	腐蚀速率/ $(mm \cdot a^{-1})$
MPS	-0.4640	1.1635×10^{-5}	1547	1.36×10^{-1}
TSC	-0.4210	2.2138×10^{-6}	27865	2.60×10^{-2}

2.5 物理机械性能

在实际使用过程中，防腐涂层除了防腐性能外，其物理机械性能，如表面硬度、耐冲击等对其实际使用也有着重要的影响，如表面硬度不够会导致涂层遭受机械破坏，因此这些性能也应作为考察的重点内容。MPS 与 TSC 涂层的物理机械性能测试结果如表

3 所示。从表中各项指标可以看出，TSC 的各项性能均优于 MPS 涂层。需要特别指出的是，TSC 涂层的硬度达到了 5H，而 MPS 涂层的硬度只有 HB，这得益于 TSC 分子结构中众多的甲氧基结构，水解后形成了大量的 Si—OH，固化后具备更高的交联密度，使 TSC 水解液涂层的结构更致密。

表 3 马口铁片表面 MPS 与 TSC 涂层的物理性能
Tab.3 Physical properties of MPS and TSC coating on tinplate surface

试样	抗冲击/(cm·kg)	抗弯 (级)	附着力 (级)	硬度
MPS	60	3	1	HB
TSC	>100	1	0	5H

2.6 中性盐雾试验

通过中性盐雾试验模拟自然环境，检测 TSC 涂层的防腐性，以 MPS 涂层为对比项，经 500 h 盐雾试验后，两涂层表面腐蚀情况如图 7 所示。从图 7 可以看出，经 500 h 盐雾腐蚀后，MPS 防护涂层表面出现了较多的锈斑，且部分锈斑区域较大，有蔓延扩展的情况出现。而在同样条件下，TSC 涂层有轻微的腐蚀，只在局部出现了一些小的锈点，这是由于在盐雾的长期作用下，涂层的一些薄弱区域被侵蚀而出现的局部腐蚀。对比两者锈蚀的区域和锈蚀程度的大小可以看出，在同等条件下，TSC 具备更优异的防腐效果。此外，从两者锈斑的分布也可看出，TSC 涂层更为致密。

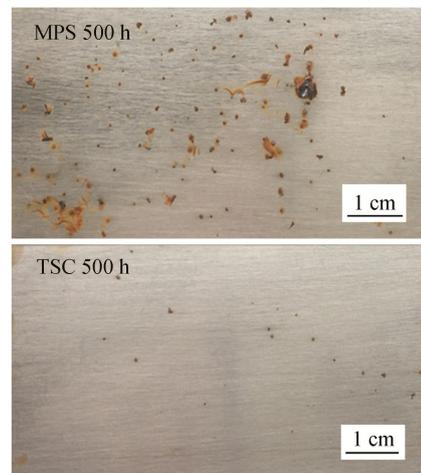


图 7 500 h 盐雾试验后 MPS 与 TSC 涂层表面腐蚀情况 (3.5%NaCl)

Fig.7 Surface corrosion of MPS and TSC coating after 500h salt spray corrosion test in 3.5% NaCl

2.7 涂层表面形貌分析

图 8 为 MPS 与 TSC 涂层的表面在放大 1000 倍时的形貌特征。MPS 涂层照片的左下角处有一个明显的孔洞，尺寸约 50~100 μm ，为肉眼可见的针孔缺陷。TSC 涂层表面光滑平整，说明较 MPS 涂层，TSC 涂层结构更为致密、完整。这也进一步解释了盐雾试验中 MPS 涂层表面出现较大面积锈蚀的原因。

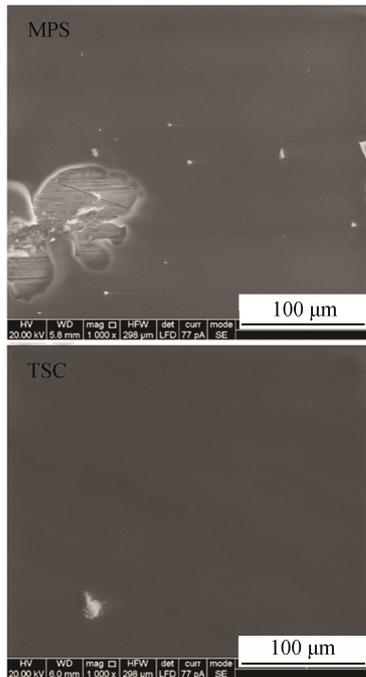


图 8 MPS 与 TSC 涂层的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of MPS and TSC coating

3 结论

本文通过点击化学法合成了一种三硅型偶联剂。所得三硅型偶联剂水解液涂层表面光滑平整,涂层硬度达到了 5H,将其直接用于马口铁片的防腐处理时,相较于 MPS 涂层,其防腐效率提高了 81%,耐盐雾腐蚀将近 500 h,且没有出现大面积锈蚀。

参考文献:

- [1] LAMAKA S V, XUE H B, MEIS N N A H, et al. Fault-tolerant Hybrid Epoxy-silane Coating for Corrosion Protection of Magnesium Alloy AZ31[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 80(1-2): 98-105.
- [2] XUE D C, OOIJ W J. Corrosion Performance Improvement of Hot-dipped Galvanized (HDG) Steels by Electro-deposition of Epoxy-resin-ester Modified Bis-[tri-ethoxy-silyl] Ethane (BTSE) Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(7-8): 1095-1102.
- [3] WAN T T, LIU Z X, BU M Z, et al. Effect of Surface Pretreatment on Corrosion Resistance and Bond Strength of Magnesium AZ31 alloy[J]. *Corrosion Science*, 2013, 60(1): 33-42.
- [4] 李军伟, 衣守志, 冯瑞沁, 等. 热镀锌板三价铬钝化剂的制备及其钝化膜耐蚀性能[J]. *表面技术*, 2014, 43(2): 109-113.
LI Jun-wei, YI Shou-zhi, FENG Rui-qin, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Trivalent Chromium Passivation Agent on Hot Dipped Galvanized Steel [J]. *Surface Technology*, 2014, 43(2): 109-115.
- [5] 高波, 董立洋, 朱广林, 等. 热镀锌板双硅烷无铬钝化膜性能的研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 202-206.
GAO Bo, DONG Li-yang, ZHU Guang-lin, et al. Properties of Bis-silane Chromium-free Passive Film on Hot-dip Galvanized Steel[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(6): 202-206.
- [6] CÓRDOBA L C, MONTEMOR M F, CORADIN T. Silane/TiO₂ Coating to Control the Corrosion Rate of Magnesium Alloys in Simulated Body Fluid[J]. *Corrosion Science*, 2016, 104: 152-161.
- [7] BALAN P, SINGHRAMAN R K, CHAN E S, et al. Effectiveness of Lanthanum Triflate Activated Silica Nanoparticles as Fillers in Silane Films for Corrosion Protection of Low Carbon Steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 222-234.
- [8] 朱阮利, 张津, 郑国梁. 硅烷偶联剂在镁合金工序间防锈的应用研究[J]. *表面技术*, 2013, 42(3): 85-89.
ZHU Ruan-li, ZHANG Jin, ZHENG Guo-liang. The Application Research of Silane Coupling Agent in Magnesium Alloys for Anti-rut during Inter-process[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(3): 85-89.
- [9] OOIJ W J, ZHU D Q, PRASAD G, et al. Silane Based Chromate Replacements for Corrosion Control, Paint Adhesion, and Rubber Bonding[J]. *Surface Engineering*, 2000, 16(5): 386-395.
- [10] 赵平, 孙广霞, 杨玉鹏, 等. 有机硅烷偶联剂在涂装前处理中的应用[J]. *电镀与精饰*, 2010, 32(3): 25-28.
ZHAO Ping, SUN Guang-xia, YANG Yu-peng, et al. Application of Organic Silane Coupling Agents on Metal Surface Pretreatment for Painting[J]. *Plating and Finishing*, 2010, 32(3): 25-28.
- [11] 孙成军, 邓莲丽, 刘海峰, 等. 双硅型偶联剂的合成及防腐蚀性研究[J]. *有机硅材料*, 2017, 31(2): 76-81.
SUN Cheng-jun, DENG Lian-li, LIU Hai-feng, et al. Synthesis and Corrosion Resistance of Bis-silane Coupling Agent[J]. *Silicone Material*, 2017, 31(2): 76-81.
- [12] KOLB H C, FINN M G, SHARPLESS K B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40: 2004-2021.
- [13] HOYLE C E, LOWE A B, BOWMAN C N. Thiol-click Chemistry: A Multifaceted Toolbox for Small Molecule and Polymer Synthesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 1355-1387.
- [14] SMESTAD G, ENNAOUI A, FIECHTER S, et al. Photoactive Thin Film Semiconducting Iron Pyrite Prepared by Sulfurization of Iron Oxides[J]. *Solar Energy Materials*, 1990, 20: 149-165.