

点击化学法制备四硅型偶联剂及性能研究

刘海峰^{1,2*}, 杨 番¹, 张 涛¹, 李天龙¹

(1. 广州中国科学院工业技术研究院, 广东 广州 511458;

2. 广州南沙资讯科技园有限公司博士后科研工作站, 广东 广州 511458)

摘要:通过巯基-烯炔的点击化学法将单硅型偶联剂单体硫丙基三甲氧基硅烷(MPS)与四乙烯基四甲基环四硅氧烷(ViD4)反应获得四硅型偶联剂(ViD4-MPS),反应产率为96%。同时,利用红外光谱、核磁共振光谱对产物结构进行了表征。热失重分析表明,ViD4-MPS 固化物耐热性能要优于 MPS;在金属表面形成的 ViD4-MPS 膜层耐冲击大于 100 cm·kg,耐弯曲为 1 级,附着力为 0 级,硬度为 3H,极化电阻为 6 329.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$;盐雾加速腐蚀实验表明,ViD4-MPS 防护性能明显优于 MPS,在用于铝片的防护时可耐 1 000 h 盐雾腐蚀。

关键词:硅烷偶联剂;四乙烯基四甲基环四硅氧烷;点击化学;极化曲线;盐雾试验

中图分类号:TQ314;O644.14;O627.41+3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0114-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.027

Synthesis and properties of tetra-silane coupling agent *via* click chemistry

LIU Hai-feng^{1,2*}, YANG Fan¹, ZHANG Tao¹, LI Tian-long¹

(1. Institute of Industry Technology Guangzhou & Chinese Academy of Science, Guangzhou 511458, China;

2. Post-Doctoral Scientific Research Station, Guangzhou Nansha Information Technology Park Limited Company, Guangzhou 511458, China)

Abstract: Tetra-silane coupling agent (ViD4-MPS) is synthesized with the yield of 96% by reacting 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS) with tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane (ViD4). The structure of reaction product ViD4-MPS is confirmed by FT-IR and ¹HNMR. Thermogravimetric analysis shows that the cured ViD4-MPS has better heat resistance than MPS. The cured ViD4-MPS layer on iron sheet can withstand more than 100 cmkg impact and level 1 bending. Moreover, its adhesion and hardness grade are 0 and 3, respectively. The polarization resistance of the layer is 6 329.7 Ωcm^2 . Salt spray accelerated corrosion tests shows that the protective performance of ViD4-MPS is better than that of MPS. Particularly, the ViD4-MPS layer on aluminum sheet can resist 1 000 hours salt spray test.

Key words: silane coupling agent; tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane; click chemistry; polarization curve; salt spray test

金属表面的磷化处理可明显提升涂装质量,是最常用的金属预处理方法之一,然而磷化液中含有磷酸盐、重金属等物质,如不进行处理会危害环境^[1]。硅烷偶联剂金属预处理技术有效地避免了磷化法的上述问题,具有操作工艺简单,绿色环保,且能明显提升金属与涂料的结合力^[2-4]。常用的偶联剂为单硅型,像 KH-550、KH-560 等,分子中只有 1 个 Si(OR)₃ 基团,需要二次涂覆涂料才能完成防腐过程,处理完成后的金属构件可以获得长期的防护效果^[5]。在中短期防腐方面,如果还是使用偶联剂预处理配合二次涂覆的方法,会造成防护能力过剩,带来不必要的资源浪费和成本过高的问题。此

时,双硅型偶联剂 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTSE)、双(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物(Si-69)在独立防腐方面显现出明显的优势^[6-9]。Ooi 等^[7]利用 Si-69(5%)水解液处理铝合金,504 h 盐雾实验后膜层依然完好,具有良好的防护效果。

笔者从常见的化学原料 MPS 和 ViD4 出发,通过巯基-烯炔点击化学反应,快速、简单、高产率地制备四硅型偶联剂 ViD4-MPS^[10-12]。相比于现有双硅型偶联剂 BTSE、Si-69 的制备方法具有明显的优势^[13-14]。同时考察了 ViD4-MPS 固化后膜层的相关性能。此外,该偶联剂制备方法具有一定普及性,可用于 MPS 与三乙氧基三甲基环三硅氧烷、季

戊四醇三烯丙基醚等活性不饱和单体的点击化学反应,获得类型各异的多硅型偶联剂。

1 实验部分

1.1 主要原料

硫丙基三甲氧基硅烷(MPS)、四乙烯基四甲基环四硅氧烷(ViD4)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA)、二氯甲烷、乙醇、乙酸均为分析纯,购自阿拉丁试剂;马口铁片、铝片购自方舟涂料仪器;去离子水自制。

1.2 ViD4-MPS的制备

将ViD4溶于二氯甲烷中,加入等化学计量比的MPS,混合均匀;加入ViD4物质的量0.25%的DMPA,溶解;15℃搅拌,紫外灯(365 nm)下照射

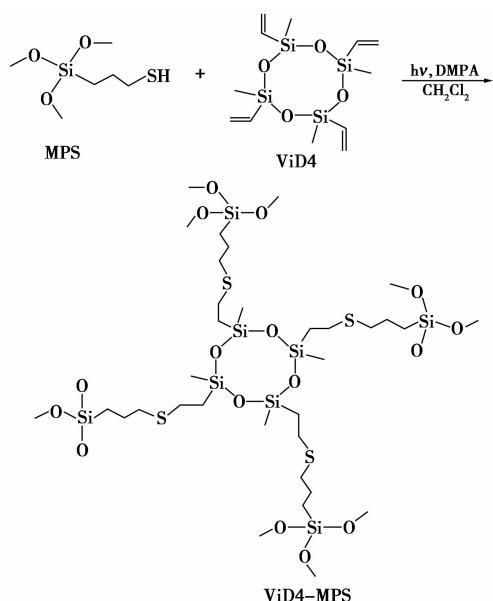


图1 ViD4-MPS合成路线

10 min,反应完成。使用旋转蒸发仪除掉大部分二氯甲烷,然后40℃真空干燥8 h获得ViD4-MPS,产率为96%,直接用于水解液制备。ViD4-MPS合成路线如图1所示。所有反应原料均未经过处理,直接使用。

1.3 ViD4-MPS水解液的制备

配置ViD4-MPS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%的水解液,20℃放置48 h后使用。同时配制对比项MPS水解液。

1.4 防护涂层的制备

偶联剂防护涂层制备:将马口铁片用600#砂纸打磨后放入含有洗涤剂的水中清洗除掉铁屑,然后在乙醇中超声清洗5 min后吹干,浸入偶联剂水解液中30 s后取出,置于120℃烘箱中固化120 min成膜。

1.5 性能测试

(1) 红外光谱分析(FT-IR):岛津公司IRAffinity-1s型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

(2) ¹H NMR:德国-瑞士Bruker公司DRX-400型400兆超导核磁共振谱仪,测试温度为室温,溶剂为DCCl₃,内标为TMS。

(3) 漆膜测厚仪:德国QNIX4500型尼克斯涂层测厚仪。

(4) 热稳定性分析:岛津公司DGT-60型差热热重同步分析仪,50~800℃,5℃/min,N₂气氛。

(5) 电化学工作站:CS350型,武汉科思特仪器有限公司生产,-3~3 V,5 mV/s。

(上接第113页)

(2) 骨胶经过碱解、硫酸铝配位改性后,改性骨胶的综合性能得到改善,凝固点降低(-2℃)的同时黏度(0.6 Pa·s)较为理想,耐水性有所提高(接触角由41.28°增至80.57°)。

(3) 降解、配位的改性方法为制备环保型骨胶胶粘剂提供思路。

参考文献

- [1] 刘士亮. 表面施胶的发展现状及施胶剂种类[J]. 湖北造纸, 2014, (2): 36-45.
- [2] 吴本刚, 马海乐, 何荣海, 等. 生物质胶黏剂的研究进展[J]. 林

产工业, 2011, 38(4): 8-28.

- [3] 娄桂艳, 李英民. 新型动物胶黏剂的研究[J]. 沈阳工业大学学报, 2003, 25(3): 266-268.
- [4] 郭明媛, 苏秀霞, 周丽, 等. Al³⁺/Zn²⁺/Cu²⁺对骨胶性能的影响[J]. 中国胶黏剂, 2014, 24(4): 21-24.
- [5] 王培霖, 李仲谨, 丁金皓. 乙醇改性骨胶胶粘剂的制备及其耐水性研究[J]. 中国胶黏剂, 2010, 19(8): 27-30.
- [6] 李仲谨, 李华峰. 环氧氯丙烷改性骨胶粘合剂的研究[J]. 中国胶黏剂, 2006, 15(4): 21-27.
- [7] 苏秀霞, 郭明媛, 张丹, 等. 液体骨胶胶粘剂的合成与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2013, 22(8): 32-35.
- [8] 宋凉, 李仲谨. 环氧氯丙烷法改性骨胶胶粘剂的合成及性能研究[J]. 化学与黏合, 2007, 29(5): 338-350. ■

(6) 盐雾腐蚀试验箱: DYW-750 型, 广州市鼎井电子科技有限公司生产, 氯化钠质量分数为 5%, 温度为 35℃。

2 结果与讨论

2.1 ViD4、MPS 及产物 ViD4-MPS 红外光谱分析

反应物 ViD4、MPS 及反应产物 ViD4-MPS 的红外光谱图如图 2 所示。

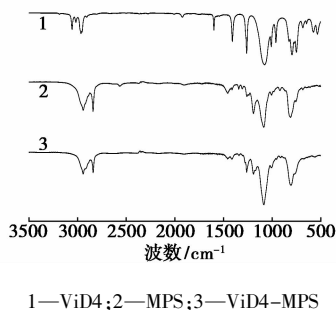


图 2 ViD4、MPS 及产物 ViD4-MPS 红外光谱图

从图 2 中可以看出, 反应物 ViD4 在 1599 cm^{-1} 处有特征的 Si—C=C 双键伸缩振动吸收峰 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 3061 cm^{-1} 处为双键碳连接氢的伸缩振动吸收峰 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$); 从反应物 MPS 的红外谱图中可以看出, 在 2566 cm^{-1} 处有巯基 S—H ($\nu_{\text{S}-\text{H}}$) 的伸缩振动吸收峰; 反应产物 ViD4-MPS 的红外谱图中, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 、 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 、 $\nu_{\text{S}-\text{H}}$ 均消失, 说明反应物发生了反应。由于硫醚键的特征吸收峰 ($\nu_{\text{S}-\text{C}}$) 在 $760\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 处吸收谱带很弱, 所以在产物的红外图中吸收峰 $\nu_{\text{S}-\text{C}}$ 不明显。

2.2 ViD4-MPS 的 ¹HNMR 分析

ViD4-MPS 的 ¹HNMR 谱图如图 3 所示。

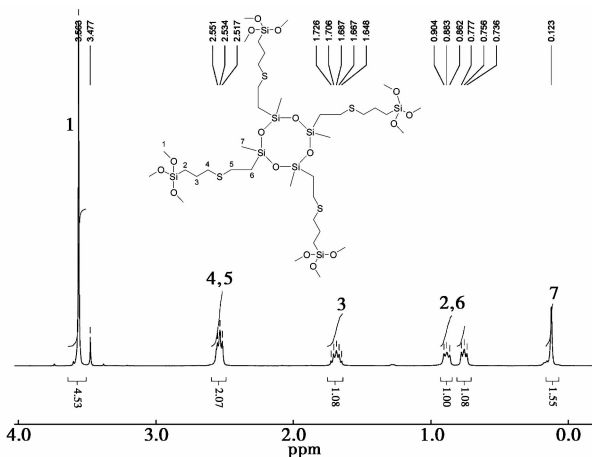


图 3 ViD4-MPS 的 ¹HNMR 谱图

由图 3 可知, 与 C1 相连的氢个数最多, 且是独

立的氢, 谱图中化学位移在 3.563 ppm 处的峰与之相对应; 与 C2、C6 相连的氢受硅的影响, 化学位移较低, 且为 3 重峰, 因此与谱图中 0.883 、 0.756 ppm 处的峰相对应; 与 C4、C5 相连的氢由于所处的环境相似, 因此发生了叠加, 造成氢谱积分变大, 因此他们对应的峰位于 2.534 ppm ; C3 临碳氢总数为 4, 因此 C3 上的氢裂分数为 5, 故 C3 相连的氢化学位移分别为 1.687 ppm ; C7 上的氢不存在临碳氢, 且与 Si 相连, 化学位移较低, 因此与谱图中 0.123 ppm 处的峰相对应。

综合 FTIR、¹HNMR 谱图分析得出, ViD4 与 MPS 反应生成了 ViD4-MPS。

2.3 固化后偶联剂热稳定性分析

水解液 120°C 烘干 120 min 后形成透明树脂的热失重图如图 4 所示。

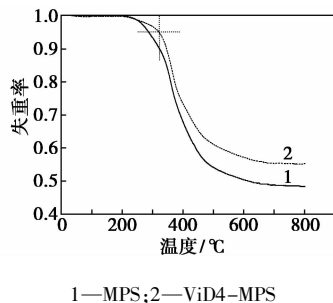


图 4 MPS 与 ViD4-MPS 膜层热失重图

由图 4 可以看出, 从 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 区间内质量基本没有变化, 高于 200°C 时开始分解。在 320°C (竖虚线) 时, 两者热稳定性差异较为明显, ViD4-MPS 失重 95%, MPS 失重 90%; 在相对失重 95% (横虚线) 时, ViD4-MPS 要比 MPS 耐温 29°C 。当温度大于 550°C 时, 两者失重差别更为明显, 这是由于 ViD4-MPS 中 Si 质量分数高于 MPS 导致的。

2.4 物理性能及极化曲线分析

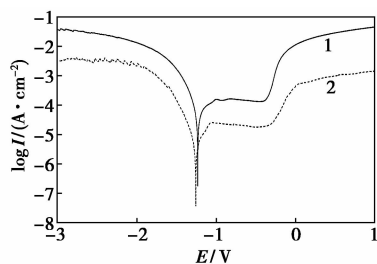
MPS 分子中虽然有 3 个反应性 Si—O—CH₃ 基团, 可以通过水解-缩合发生交联, 但是由于其均在分子的一端, 且连在同一个 Si 上, 影响了水解后 Si—OH 的活性, 固化后形成的膜层致密程度可能受影响。多硅型偶联剂 (BTSE、Si-69、ViD4-MPS) 在分子的末端均有 3 个反应性 Si—O—CH₃ 键, 保证了交联效果, 从而在理论上可以形成完整、致密的膜层。通过膜层的物理性能与极化曲线来研究多硅型偶联剂 (ViD4-MPS) 与单硅型偶联剂 (MPS) 性能的异同。马口铁片表面 MPS 和 ViD4-MPS 涂层 [$(8\pm 0.5)\mu\text{m}$] 物理性能如表 1 所示。

表 1 马口铁片表面 MPS 和 ViD4-MPS 涂层
[(8 ± 0.5) μm] 物理性能

样品	耐冲击/(cm·kg)	耐弯曲	附着力	硬度
MPS	60	3	1	HB
ViD4-MPS	> 100	1	0	3H

从表 1 中可以看出,在比较常见的膜层性能测试项目中,四硅型偶联剂 ViD4-MPS 要明显优于单硅型偶联剂 MPS,说明随着分子中官能度的提高,膜层物理性能也有很大的提升。

极化曲线及拟合数据分别如图 5 和表 2 所示。



1—MPS;2—ViD4-MPS

图 5 MPS、ViD4-MPS 防护下马口铁片的极化曲线

表 2 极化曲线拟合参数表

样品	腐蚀电位/ V	极化电流/ (A·cm ⁻²)	极化电阻/ (Ω·cm ²)	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)
MPS	-1.2287	3.9485 × 10 ⁻⁵	660.7	4.64 × 10 ⁻¹
ViD4-MPS	-1.2541	4.1214 × 10 ⁻⁶	6329.7	4.85 × 10 ⁻²

从图 5、表 2 可以看出,使用 ViD4-MPS 防护后腐蚀电位要比 MPS 稍低,但是腐蚀电流下降了一个数量级,极化电阻也从 MPS 膜层的 660.7 Ω·cm² 提升到 7459.3 Ω·cm²,腐蚀速率大幅降低。表明 ViD4-MPS 膜层的致密程度要明显优于 MPS 膜层。

2.4 中性盐雾试验分析

MPS、ViD4-MPS 水解液防护下的金属铁片耐盐雾性能测试可以看出,在盐雾箱放置 10 h 后 MPS 防护的铁片整体锈蚀严重,说明 MPS 膜层致密度低,盐雾能够较快地穿过膜层对铁片形成腐蚀。ViD4-MPS 膜层在 10 h 盐雾试验后完好,进行到 100 h 时才出现较为明显的锈点,说明四硅型 ViD4-MPS 膜层的致密程度明显好于单硅型 MPS 膜层。此外,使用 ViD4-MPS 水解液用于铝片的防护时,盐雾加速腐蚀 1 000 h 后铝片无明显变化,说明防护效果与基材有直接关系。

3 总结

采用烯烃-巯基点击化学法制备了四硅型偶联剂 ViD4-MPS。通过与单硅型偶联剂 MPS 对比发现,ViD4-MPS 固化物耐热性能要优于 MPS 固化物,随着偶联剂分子中官能度的增加,其成膜后膜层的极化电阻、机械性能以及耐盐雾性能均有明显的提升;膜层防护效果不仅与其自身致密程度有关,而且还与防护基材有关。

参考文献

- [1] 张先亮,唐红定,廖竣. 硅烷偶联剂——原理、合成与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2012:405-426.
- [2] 刘惊,胡吉明,张鉴清,等. 金属表面硅烷化防护处理及其研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(1):59-64.
- [3] 史鑫宇,葛明,闫宁,等. 新型环硫硅烷偶联剂的合成及其对纤维界面性能的影响[J]. 现代化工,2014,34(5):103-104.
- [4] 陈明安,李慧中,谢玄,等. 氨基硅烷偶联剂对铝板/聚丙烯粘接件拉伸剪切变形的影响[J]. 现代化工,2006,25(7):27-29.
- [5] 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.
- [6] Seth A, Ooij W J V, Puomi P, et al. Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(2):136-145.
- [7] Palanivel V, Zhu D Q, Ooij W J V. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(3):384-392.
- [8] Zomorodian A, Brusciotti F, Fernandes A, et al. Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution[J]. Surface & Coating Technology, 2012, 206(21):4368-4375.
- [9] Suegama P H, Melo H G D, Recco A A C, et al. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(13):2850-2858.
- [10] Finn M G, Kolb H C, Fokin V V. Click chemistry-Definition and aims[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(1):1-5.
- [11] Konkolewicz D, Gray-weale A, Perrier S. Hyperbranched polymers by thiol-yne chemistry; from small molecules to functional polymers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(50):18075-18077.
- [12] Hoogenboom R. Thiol-yne chemistry: A powerful tool for creating highly functional materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(20):3415-3417.
- [13] 刘国旺. 含氢硅烷的硅氢加成反应及其催化剂负载化研究[D]. 浙江:浙江大学硕士学位论文,2010.
- [14] 陈雷. 硅烷偶联剂 Si-69 的合成及在铝合金表面处理中的应用研究[D]. 湖南:中南大学硕士学位论文,2012. ■