

低碳钢表面硅烷化处理对聚乙烯涂层结合强度的影响

Effects of Silane Pretreatment for Low Carbon Steels
on the Adhesive Strength of
Polyethylene Coatings

王雪明¹, 李国丽^{3,4}, 李爱菊² (1 北京航空航天大学
材料科学与工程学院, 北京 100083; 2 山东大学 材料液态结构与
遗传性教育部重点实验室, 济南 250061; 3 山东轻工业学院 轻化与环境工程
学院, 济南 250100; 4 山东大学 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100)

WANG Xue-ming¹, LI Guo-li^{3,4}, LI Ai-ju²

(1 School of Material Science and Engineering, Beijing University of
Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 2 Key Lab for
Liquid Structure and Heredity of Ministry of Education, Shandong University,
Jinan 250061, China; 3 School of Light Chemical and Environmental Engineering,
Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, China; 4 Key Lab for Colloid and
Interface Chemistry of Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100, China)

摘要: 利用硅烷偶联剂(KH-550, KH-560, KBM-7103)对低碳钢表面进行预处理, 制备了聚乙烯(PE)涂层, 通过对涂层的结合强度、抗热震性能等实验, 研究了硅烷化处理对涂层性能的影响。结果表明: KH-560 处理法能显著提高 PE 涂层的结合强度, 比砂纸打磨、喷砂处理分别提高了 40.3%, 13.2%, 而 KH-550, KBM-7103 不能显著提高 PE 涂层的结合强度; 对于 PE 涂层的硅烷化处理, 适宜的 KH-560 的浓度为 5% (体积分数), 水解时间为 48h; “喷砂+ KH-560”处理法抗热震实验后涂层的结合强度仅降低了 10.9%, 远低于其他处理方法热震后的下降幅度。

关键词: 硅烷偶联剂; 聚乙烯; 涂层; 结合强度; 表面预处理

中图分类号: TG17;TB324 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)02-0026-04

Abstract: Polyethylene coatings were fabricated on low carbon steels after pretreatment with KH-550, KH-560 and KBM-7103, respectively. This paper focused on the effect of silane pretreatments on the property of coatings by testing the adhesive strength and thermal shock resistance of coatings. The results indicated that the adhesive strength of coatings after substrates pretreated with KH-560 was higher than those with sandpaper grinding and blasting by 40.3%, 13.2%, respectively, and that KH-550 and KBM-7103 had less effect on the adhesive strength. The optimum concentration of 5% (volume fraction) and hydrolysis time of 48h for KH-560 pretreatments can contribute to a better adhesive strength. Moreover, the adhesive strength obtained by the associated pretreatment of blasting and KH-560 decreased much less than that of other pretreatments after the thermal shock resistance.

Key words: silane coupling agents; polyethylene; coatings; adhesive strength; surface pretreatment

聚乙烯(PE)粉末涂料在国内热塑性粉末涂料中占很大比重, 应用较广。它原料便宜, 耐化学品性、电绝缘性和耐低温性优良, 但由于 PE 是非极性结晶聚合物, 表面能低, 与其他材料粘接性能差, 其机械强度差, 涂膜的附着力、防腐性和耐候性也有待提高。传统的表面处理工艺(如酸洗、磷化、喷砂

等)对于提高 PE 涂层的结合强度很有限, 为了扩大 PE 粉末涂料的应用范围, 常采用纳米粒子(云母粉和 BPO)改性或马来酸酐接枝改性以提高 PE 的极性^[1], 进而提高涂层的附着力, 但往往使生产成本明显提高。利用硅烷偶联剂进行金属预处理是新兴的、比较有应用前景的处理工艺, 因其具有成本低、无污

染、粘接强度大、耐蚀性好、应用广泛等优点引起了众多学者的关注^[2,3]，并有望取代传统的磷化、钝化表面处理工艺。由于硅烷偶联剂种类繁多，物理和化学特性差异较大，且对聚合物具有选择性，因此，每种硅烷进行的金属预处理的工艺参数有所不同。本工作在前期 KH-560 硅烷膜的制备^[4]及粘结性能^[5]研究的基础上，系统研究了三种硅烷偶联剂（KH-550，KH-560，KBM-7103）在低碳钢基体预处理中对 PE 涂层结合强度的影响。

1 实验材料与方法

选用三种硅烷偶联剂 KH-550(γ-氨丙基三乙氧基硅烷)，KH-560(缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷)，KBM-7103(三氟丙基三甲氧基硅烷)对普通低碳钢(Q235-A，试样尺寸为φ20mm×30mm)基体进行硅烷化处理。基体硅烷化处理包括硅烷溶液的配制、水解及涂敷等步骤(详见文献[4])。然后在经预处理(硅烷

化、60[#]砂纸打磨、喷砂)后的基体上制备 PE 涂层，涂料的涂装采用干粉喷涂工艺，而后进行烧结，涂层固化温度 190℃，固化时间 30min，涂层厚度 0.4mm。根据 GB/T 5210—1980 在 LYS-50000 数显式拉压力试验机上测定涂层与基体的结合强度，拉伸速度为 2mm/min，数据取 3 个试样的均值。采用 Sony DSG-S85 型数码相机对涂层断裂形貌进行实物拍照。对试样进行抗热震实验，实验过程：温差 90℃、实验炉升温到指定的温度(100℃)，将试样从冷态投入到炉中，保温 20min，达到恒温后将试样从炉中取出，立即投入到流动的冷水(10℃)中急冷，待试样完全冷却后取出再放回炉中，热循环 20 次后测其结合强度。

2 实验结果与讨论

2.1 基体硅烷化处理对 PE 涂层结合强度的影响

表 1 为对低碳钢采用不同表面处理方式后 PE 涂层的结合强度及涂层的断裂方式。

表 1 表面处理方式对 PE 涂层的影响

Table 1 Effect of substrate pretreatments on PE coatings

Pretreatment	Surface appearance of coating	Average adhesive strength / MPa	Fracture mode of coating
Sandpaper(60 [#])	Smooth and condense	9.18	Interfacial fracture
Blasting	Smooth and condense	11.38	Mixing fracture
KH-560	Smooth and condense	12.88	Cohesive fracture
KH-550	Smooth and condense	9.25	Interfacial fracture
KBM-7103	Smooth and condense	3.78	Interfacial fracture
Blasting+ KH-560	Smooth and condense	13.74	Cohesive fracture

由表 1 可见，并不是每种硅烷都可以提高 PE 涂层的结合强度，在三种硅烷化处理中，KH-560 对 PE 涂层结合强度作用最大，比砂纸打磨、喷砂处理后的 PE 涂层结合强度分别提高了 40.3%，13.2%，涂层拉断形貌为内聚破裂(如图 1 所示)；KH-550 硅烷化处理方法与砂纸打磨效果相当；而 KBM-7103 作用最小，原因在于硅烷对聚合物具有选择性。

为了进一步验证 KH-560 硅烷化处理基体对 PE 涂层结合强度的影响，对偶基体试样一端采用的是 60[#]砂纸打磨，一端用 60[#]砂纸打磨后进行硅烷化处理，实验测得涂层的结合强度与两端都采用 60[#]砂纸打磨相当(9.18MPa 左右)，涂层断开方式为涂层/基体界面开裂，断开端为 60[#]砂纸处理端，而另一端完好无损，说明硅烷化处理的确对提高涂层结合强度起到了作用。

硅烷偶联剂之所以能改善材料性能，一般认为有如下几方面原因^[6]：(1)改变了界面层结构状态，引进

了化学键，提高了界面粘接强度及对应力传递的效果；(2)提供了一个可塑界面层，可部分消除界面存在的内应力；(3)在界面形成一个互穿交联网的防水层，保护了界面，防止了脱粘和腐蚀的发生。对于硅烷偶联剂的作用机理目前已有多种解释，而其中最为经典的是 B Arkles^[7]提出的化学键合理论，并且已有人采用 X 射线光电子能谱(XPS)^[8]、次级离子质谱(SIMS)^[9]等现代分析技术予以证实，该理论已成为硅烷偶联剂广泛应用的理论基础。本工作选用的三种硅烷都可以经水解后涂覆在金属表面成膜，根据化学键合理论，该硅烷膜一端与钢基体表面以共价键结合，另一端与聚合物或与其化学基团反应或形成互穿网络结构而结合。KH-560 与 PE 之间虽没有可以反应的基团，但因它们之间相容性好而可以形成互穿网络结构而提高了 PE 涂层与金属基体的结合强度。而 KH-550 和 KBM-7103 却没有这样的作用，所以这两种硅烷对 PE 涂层结合强度贡献不大。

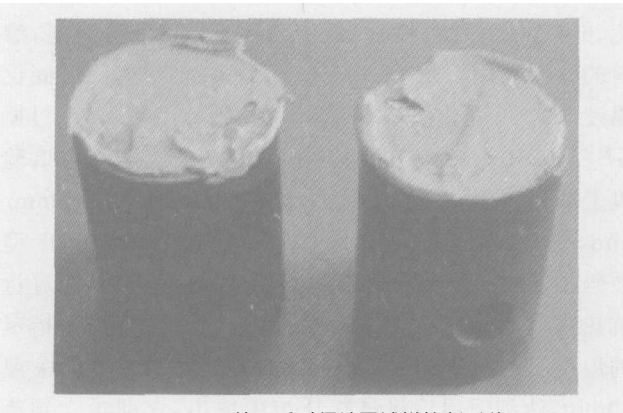


图 1 KH-560 处理后对偶涂层试样拉断形貌
Fig. 1 Morphology of coatings fracture substrate pretreated by KH-560

在清除对偶试样破断涂层时发现, 基体经砂纸打磨、喷砂等机械处理的涂层极易用手揭下, 而基体经 KH-560 处理后的涂层则很难揭下, 必需经加热熔融后才能清除。砂纸打磨、喷砂等表面处理工艺只能改善和提高涂层与金属基体的物理结合力, 而无法从根本上解决涂料与金属基体结合强度低的缺点, 而 KH-560 恰恰提高了涂层与基体的化学结合力。本工作对喷砂处理后的基体再进行 KH-560 硅烷处理, 既有效利用了喷砂处理提高涂层物理结合力的特点, 又利用硅烷偶联剂提高了涂层的化学结合力, 研究结果也证明此处理工艺可使涂层结合强度最高(13. 74MPa), 从实验的结果来看, 涂层与金属基体间的结合强度已超过涂料本身的拉伸强度(12MPa 左右), 比单纯用喷砂处理的提高了约 21%, 其破断形式表现为内聚破断, 涂层强度提高到了极至。

2.2 KH-560 水解工艺对 PE 涂层结合强度的影响

KH-560 的水解工艺不同对 PE 涂层结合强度的作用也有所不同, 其中影响最大的是 KH-560 水解液浓度及水解时间(见表 2)。

表 2 KH-560 溶液浓度和水解时间对 PE 涂层结合强度的影响

Table 2 Effect of solution concentration and hydrolysis time on PE coatings						
Hydrolysis time/h	24			48		
	5	10	12. 5	5	10	12. 5
Concentration/%						
Adhesive strength/MPa	11. 31	11. 20	10. 40	12. 88	12. 49	9. 70

从表 2 可见, KH-560 浓度越大, 对于 PE 涂层的作用越小; 水解 48h 效果最好, 当浓度为 12. 5%(体积分数) 时, 因浓度过大水解 24h 效果优于 48h。这种现象主要是由硅烷膜的厚度引起的, Danqing Zhu^[10] 研究发现硅烷膜厚度主要取决于硅烷溶液的浓度, 单分

子膜的形成线性依靠于硅烷溶液浓度。由于硅烷真正起作用的只是单分子层, 溶液浓度越大, 硅烷膜越厚。过多的硅烷往往在基体表面形成沉积层, 这种沉积层除了化学结合层外, 还有大量结构疏松的以单独相形式出现的物理吸附层, 该物理吸附层在粘接界面形成了一个弱边界层, 从而减弱“键桥”作用, 同时导致内应力也随之增大, 从而使涂层结合强度减小; 并且浓度过高, 硅烷膜的结构也会发生改变, 偶联剂自身形成二聚体、三聚体等环状物, 使偶联剂失去偶联作用, 造成涂层结合强度下降。顾晓红^[11] 在研究 γ -APS(国内牌号为 KH-550) 膜对环氧树脂与铜基体结合强度的影响时也发现了类似的规律。因此, 在更高浓度 KH-560 条件下所得 PE 涂层结合强度反而降低, 本实验证明在 PE 涂层的基体预处理中使用的 KH-560 最佳浓度为 5%(体积分数), 水解时间为 48h。

2.3 热震对 PE 涂层结合强度的影响

表 3 列出了低碳钢不同表面处理方式制备的 PE 涂层在热震前后结合强度的变化情况。

表 3 热震对 PE 涂层结合强度的影响
Table 3 Effect of thermal shock on PE coatings

Pre-treatment	Adhesion		Decrease of %
	Before thermal shock / MPa	After thermal shock / MPa	
Sandpaper(60#)	9. 18	3. 29	64. 2
Blasting	11. 38	8. 23	27. 7
Blasting+ KH-560	13. 74	12. 24	10. 9

经 20 次热震冲击后“喷砂+ KH-560”的处理工艺的涂层结合强度受环境变化的影响要比其他处理工艺小得多, 仅仅降低了 10. 9%, 远小于仅用机械处理工艺的下降程度(27. 7%, 64. 2%), 其涂层断裂形貌为混合破断(如图 2 所示)。所以, 选择合适的金属表面预处理工艺, 既要获得合适的表面粗糙度提高涂层的物

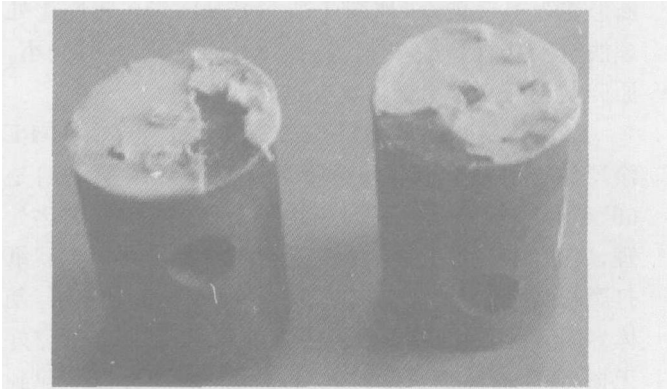


图 2 喷砂+ KH-560 处理热震后对偶涂层试样拉断形貌
Fig. 2 Morphology of coatings fracture substrate pretreated by KH-560 and blasting after thermal shock

理结合力,又要提高涂层的化学结合力是解决难粘涂层结合强度的重要途径。基体表面经各种处理后的PE 涂层内聚破断形貌很不规则,至于其破断机理有待于进一步研究。

3 结论

(1) KH-560 可以显著提高 PE 涂层与基体的结合强度,比砂纸打磨、喷砂处理后的 PE 涂层结合强度分别提高了 40.3%,13.2%,涂层拉断形貌为内聚破裂;而 KH-550,KBM-7103 不能显著提高 PE 涂层的结合强度。

(2) PE 涂层结合强度随着 KH-560 硅烷溶液浓度的增大反而下降,原因在于硅烷溶液浓度的增大在基体上的物理吸附层过厚,形成了“弱边界层”;对于聚乙烯涂层的硅烷化处理,适宜的 KH-560 的浓度为 5% (体积分数),其水解时间为 48h。

(3) “喷砂+ KH-560” 处理工艺既提高了涂层的物理结合力又提高了涂层的化学结合力,且经 20 次热震实验后涂层结合强度仅降低 10.9%,远低于其他处理方法热震后的下降幅度。

参考文献

[1] 刘亚康,赵汭凡,鲁建民. 聚乙烯粉末涂料的改性研究[J]. 涂料工业,2003,33(3): 6- 9.

[2] CHILD T, VAN OOIJ W J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion [J]. Trans IMF, 1999, 77(2): 64- 70.

[3] VAN OOIJ W J, CHILD T. Protecting metals with silane cou-

pling agents [J]. Chemtech, 1998, 28(2): 26- 35.

[4] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 金属表面制备 KH-560 硅烷膜涂层的工艺研究[J]. 中国表面工程,2004,17(6): 27- 31.

[5] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 金属表面 KH-560 硅烷膜的粘结性能研究[J]. 机械工程材料,2005,29(11): 8- 10.

[6] 吴人洁. 高聚物的表面与界面[M]. 北京: 科学出版社,1998.

[7] ARKLES B. Tailoring surfaces with silanes [J]. ChemTech, 1977, (7): 766- 768.

[8] HARUN M K, LYON S B, MARSH J. A surface analytical study of functionalised mild steel for adhesion promotion of organic coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46(1): 21- 27.

[9] UIF BEXELL, MIKAEL OLSSON. Characterization of a non-organofunctional silane film deposited on Al, Zn and Al-43.4Zn-1.6Si alloy-coated steel: Part II. Interfacial characterization by ToF-SIMS and AES [J]. Surface and Interface Analysis, 2001, 31(3): 223- 231.

[10] ZHU Dan-qing, VAN OOIJ W J. Corrsion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane [J]. Progress in Organic Coating, 2004, 49(1): 42- 53.

[11] GU X H, XUE G, JIANG B C. Effect of deposition condition for γ -aminopropyltriethoxy silane on adhesion between copper and epoxy resins [J]. Applied Surface Science, 1997, 115(1): 66- 73.

基金项目: 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(9929)

收稿日期: 2006-04-13; 修订日期: 2006-07-12

作者简介: 王雪明(1977-),男,博士研究生,现从事树脂基复合材料方面的研究,联系地址: 北京航空航天大学材料学院 104 教研室(100083)。

(上接第 25 页)

for advanced composite materials[J]. Textile Research Journal, 2003, 73(1): 37- 41.

[2] NAIK N K, SRIDEVI E. An analytical method for thermoelastic analysis of 3d orthogonal interlock woven composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2002, 21(7): 1149- 1191.

[3] AITHARAJU V R, AVERILL R C. Three dimensional properties of woven-fabric composites [J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(12): 1901- 1911.

[4] RUDOV-CLARK S, MOURTIZ A P, LEE L, et al. Fibre damage in the manufacture of advanced three-dimensional woven composites[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(10): 963- 970.

[5] BAHEF-EH DIN Y A, ZIKRY M A, RAJENDRAN A M. Impact-induced deformation fields in 3d cellular woven composites[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(8): 765- 778.

[6] TAN P, TONG L Y, STEVEN G P, et al. Behavior of 3d or-

thogonal woven cfrp composites. part I. experimental investigation [J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2000, 31(3): 259- 271.

[7] CALLUS P J, MOURITZ A P, BANNISTER M K, et al. Tensile properties and failure mechanisms of 3d woven Grp composites[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(11): 1277- 1287.

[8] COX B N, DADKHAH M S, MORRIS W L. On the tensile failure of 3d woven composites[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(6): 447- 458.

[9] 胡文成,杨传仁,龙继东,等. 微波多层板基材的性能要求[J]. 材料导报,2004, 18(12): 19- 21.

收稿日期: 2006-03-24; 修订日期: 2006-08-01

作者简介: 姚澜(1978-),女,博士研究生,现从事三维纺织复合材料、功能材料等方面的研究,联系地址: 上海东华大学纺织学院(201620)。