

# 硅烷偶联剂对纯钛表面改性的研究

宁成云<sup>1</sup>, 刘绪建<sup>1</sup>, 郑华德<sup>1</sup>, 谭帼馨<sup>1,2</sup>, 马强<sup>1</sup>, 王玉强<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 特种功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510641)

(2. 广东工业大学, 广东 广州 510006)

**摘要:** 采用浸渍法将 NaOH 碱处理后的钛片浸入硅烷溶液中进行表面改性, 可制备致密硅烷膜。利用 SEM、FTIR、EDS、表面接触角分析仪等研究硅烷膜的表面形貌与结构特征。结果表明: 不同浓度的硅烷溶液对硅烷膜的表面形貌、表面接触角以及表面基团的组成有较大影响; 将钛片浸入浓度 33% 的硅烷水解溶液中, 所制备的硅烷膜较完整, 由许多呈脑浆状的小片构成, 排列紧密, 含有硅醇 Si-OH 和 Si-O-Si 网络结构, 其表面接触角为 71.8°

**关键词:** 硅烷偶联剂 KH-550; 钛片; 表面改性; 硅烷膜

**中图分类号:** TG146.2<sup>+3</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)11-2017-03

采用硅烷偶联剂(Silane coupling agents,简称 SCA)进行金属表面预处理已成为近年来研究的热点, 金属表面硅烷膜的结构特征是决定外涂层与金属基体界面粘接性能的关键。硅烷偶联剂同时具有与无机物和有机物反应的官能团, 可在无机材料和有机材料的界面之间架起“分子桥”。硅烷偶联剂通过水解生成的硅醇 Si-OH 与金属表面形成氢键, 进一步脱水反应与金属基体形成-Si-O-M 共价键, 并在金属表面形成覆膜; 同时, 硅醇分子间又可相互缩聚形成为 Si-O-Si 网状结构膜覆盖在基材表面<sup>[1~5]</sup>, 这层膜易与外涂层相容, 且具有抗外界酸、碱、盐等腐蚀的特性<sup>[6~11]</sup>, 可见硅烷偶联剂是一种极有前途的金属表面预处理试剂。目前, 国内硅烷偶联常用于其他有机涂料的辅助剂, 用于金属表面预处理的报道较少。Gettings<sup>[12]</sup>等在低碳钢表面制备硅烷膜, 研究硅烷相对浓度和基材涂覆情况的半定量关系。徐溢<sup>[13]</sup>等研究了金属铝、铁表面涂覆乙烯基三乙氧基硅烷溶液成膜后的结构, 认为硅烷的羟基在金属表面发生了缩合反应。硅烷偶联剂已被广泛应用于钛金属的表面处理, 如金属-金属、金属-聚合物的粘结, 酶的固定<sup>[14]</sup>以及印迹模板技术<sup>[15]</sup>。此外还可以通过硅烷化改性引入活性基团, 从而为实现钛表面的生物大分子的接枝提供可能。本研究将纯钛片浸入 KH-550 硅烷溶液中制备致密硅烷膜, 并采用 SEM、FTIR、表面接触角分析仪等研究硅烷膜的结构特征。

## 1 实验

收到初稿日期: 2009-03-31; 收到修改稿日期: 2009-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50872035)

作者简介: 宁成云, 男, 1971 年生, 博士生, 副教授, 华南理工大学材料学院, 广东 广州 510641, 电话: 020-85261559, E-mail: imcyning@scut.edu.cn

将 10 mm×10 mm×2 mm 钛片用砂纸逐级打磨抛光, 直到表面无划痕, 用丙酮超声清洗去油污, 除油污后的 Ti 片用 10 mol/L 的 NaOH 溶液预处理 5 min, 用去离子水冲洗表面, 干燥待用。

在去离子水中加入一定量无水乙醇搅拌均匀, 然后缓慢加入 KH-550 硅烷偶联剂, 按一定比例将 KH-550、水、无水乙醇配制不同浓度硅烷水解液, 滴入 0.1 mol/L 浓度的 NaOH 溶液调节 pH 值为 10, 继续搅拌至溶液透明、均匀, 获得浓度分别为 8%、15% 和 33% 硅烷水解溶液。将 NaOH 碱处理后的钛片浸入不同浓度的硅烷溶液中 10 min, 然后在温度为 130 °C 烘箱中加热老化成膜, 加热老化成膜 3 h。用浓度 8%, 15%, 33% 的硅烷溶液制得试样分别为 3#, 4#, 5#, 碱处理后的试样为 2#, 纯钛片为 1#。

采用扫描电镜及能谱议 (PHILIPS XL-30&DX-4i, Netherlands)对硅烷膜的表面微观形貌及其成分进行分析; 采用傅里叶变换红外仪 (Nexus, Nicolet, USA)分析硅烷膜的结构和键合状况; 采用表面接触角分析仪 (Dataphysics OCA15, German)测试不同处理方式试样的表面接触角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅烷膜的表面微观形貌

硅烷偶联剂 KH-550 的化学结构式为  $N_2H-CH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$ , 具有可和有机化合物起反应的基团氨基, 以及可进行水解反应并生成 Si-OH 的基团, 硅烷溶液的浓度对膜表面形貌有较大影响。

图 1 是钛片浸入不同浓度硅烷溶液后所制备的硅烷膜表面微观形貌。由图 1 可见，硅烷膜由许多呈脑浆状的小片构成，排列紧密；对其表面硅烷膜成分分布进行 EDS 分析(见图 2)，可见表面硅烷膜成分由 C、N、O、Si 等元素组成，表明钛表面形成了致密的硅烷膜。硅烷溶液浓度为 15% 时形成的硅烷膜，硅烷膜表面有较多裂纹(1b)；另外 SEM 观察到硅烷溶液浓度为 8% 时钛表面难以形成较完整的硅烷膜。可见，当硅烷溶液浓度合适时，纯钛表面形成致密的硅烷膜(图 1a)；在硅烷溶液浓度较低时，表面形成的硅烷膜在老化过程中容易产生裂纹(图 1b)。

### 2.2 硅烷膜的 FTIR 分析

通过红外光谱分析研究钛表面硅烷膜的结构和键合状况。图 3 为钛表面硅烷膜的 FTIR 图谱。其中 2# 样品为钛片用 10 mol/L 的 NaOH 溶液预处理 5 min 的 FTIR 谱图，图中出现 1652.86 cm<sup>-1</sup> 的特征峰，为羟基的伸缩振动特征峰，表明钛表面存在羟基基团。其余图谱为 3#、4# 和 5# 样品的硅烷溶液中处理后的 FTIR 图谱。纯的 KH-550 硅烷偶联剂 FTIR 图谱中有 Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 的特征峰 790 cm<sup>-1</sup> 和 955 cm<sup>-1</sup>，由图可见，图中出现硅醇 Si-OH 吸收峰 862.35 和 923.06 cm<sup>-1</sup>，表明 Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 发生水解，生成了硅醇 Si-OH；在 1000~1100 cm<sup>-1</sup> 区域内出现硅烷中 Si-O-Si 的伸缩振动峰值

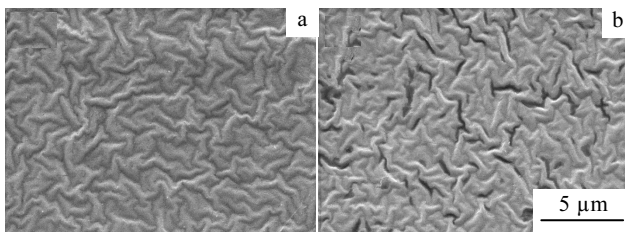


图 1 5# (a)和 4# (b)试样表面硅烷膜 SEM 照片

Fig.1 SEM images of silane coating on 5# (a) and 4# (b) sample

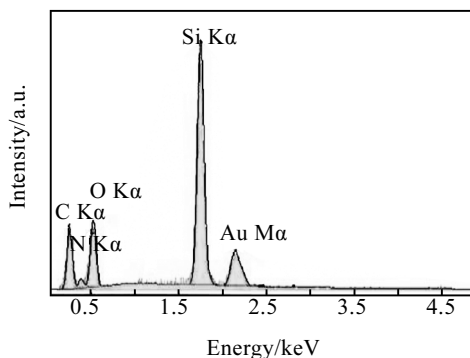


图 2 钛片表面硅烷膜能谱分析

Fig.2 EDS spectrum of silane film on the surface of titanium foil

1009.41 cm<sup>-1</sup>。KH-550 硅烷分子的两端存在丰富的可水解基团-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，水解后产生大量带负电荷的硅醇羟基-Si(OH)<sub>3</sub>，另一方面，纯钛经 NaOH 碱处理后表面有大量的羟基。当碱处理后的钛片浸入硅烷溶液中，硅烷分子被吸附在钛表面与钛表面的羟基形成氢键，通过相互间氢键作用交联成空间网状结构，而后硅烷膜经老化处理后，硅醇间脱水变成键能更高的 Si-O-Si 化学键。经碱处理后的钛片浸入较高浓度的硅烷溶液中，相应的 FTIR 图谱中 Si-O-Si 振动峰强度高(图 3 中 4#、5#样品)，容易形成致密的硅烷膜(图 1a)。

### 2.3 硅烷膜表面亲水性分析

图 4 为不同浓度硅烷溶液处理后的钛表面硅烷膜接触角测试结果。由图可见，碱处理后接触角为 13.5°，这是因为钛片经碱处理后，表面出现亲水性的羟基基团，提高了纯钛表面的亲水性，导致碱处理钛片表面接触角显著减小。由图可见，钛片硅烷化处理后样品表面接触角随着硅烷溶液浓度的增加由 42.8°逐渐增加到 71.8°，这是因为钛片表面形成硅烷膜含有疏水基团 Si-O-Si，硅烷膜越致密，其表面疏水基团越多，表面接触角也就越大。

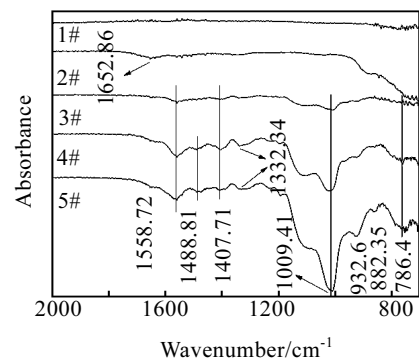


图 3 钛片表面硅烷膜红外图谱

Fig.3 FTIR spectra of silane film on the surface of titanium

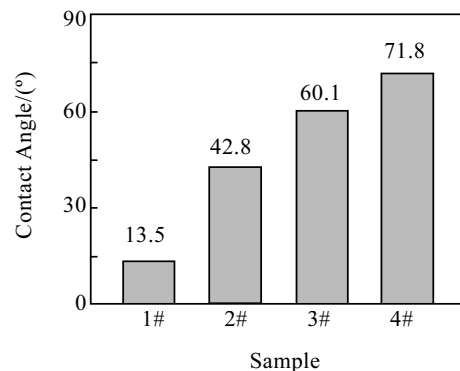


图 4 不同处理方式试样表面接触角

Fig.4 Surface contact angles in different ways

### 3 结 论

1) 硅烷溶液浓度对钛片表面硅烷膜表面形貌有较大影响, 在 33% 的硅烷水解溶液中处理 10 min, 然后在 130 °C 烘箱中加热老化, 可制备出较完整的硅烷膜, 且硅烷膜由许多呈脑浆状的小片构成, 排列紧密。

2) 硅烷膜中存在水解生成硅醇 Si-OH 以及硅醇间脱水生成的 Si-O-Si 网络结构。

3) 硅烷化处理后的样品表面接触角随着硅烷溶液浓度的增加由 42.8° 逐渐增加到 71.8°。

#### 参考文献 References

- [1] Pan G. *Thin Solid Films*[J], 2006(5): 34
- [2] Zhu D, Van Ooij W J. *Electrochim Acta*[J], 2004, 49: 1113
- [3] Trabelsi W, Dhouibi L, Triki E *et al. Surf Coat Technol*[J], 2005, 192: 284
- [4] Deflorian F, Rossi S, Fedrizzi L. *Electrochim Acta*[J], 2006, 51: 6097
- [5] Xue Bin(徐斌) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(防腐科学与防护技术)[J], 2008, 20(2): 54
- [6] Zhu D Q, Van Ooij W J. *Progress in Organic Coatings*[J], 2004, 49 (1): 42
- [7] Zhu D Q, Van Ooij W J E. *Electrochimica Acta*[J], 2004, 49 (7): 1113
- [8] Chou T P, Chandrasekaran C, Limmer S J *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2001, 290 (2~3): 153
- [9] Metroke T L, Gandhi J S, Apblett A. *Progress in Organic Coatings*[J], 2004, 50 (4): 231
- [10] Metroke T L, Kachurina O, Knobbe E T. *Progress in Organic Coatings*[J], 2002, 44 (3): 185
- [11] Metroke T L, Apblett A. *Progress in Organic Coatings*[J], 2004, 51(1): 36
- [12] Gettings M, Kinloch A J. *J Mater Sci* [J], 1977, 12(8): 2511
- [13] Xue Yi(徐溢) *et al. Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2004, 24(4): 24
- [14] Kevin C *et al. Biomaterials*[J], 1996, 17(8): 759
- [15] Plueddemann E P, Leyden D E. *Silane Coupling Agents*[M]. New York: Plenum Press, 1991

## Silane Coupling Agent Effect on the Surface Modification of Titanium

Ning Chengyun<sup>1</sup>, Liu Xujian<sup>1</sup>, Zheng Huade<sup>1</sup>, Tan Guoxin<sup>1,2</sup>, Ma Qiang<sup>1</sup>, Wang Yuqiang<sup>1</sup>

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The titanium plates modified by NaOH alkali solution were immered into silane solution to prepare compact silane films on titanium substrate. The characteristics of the silane films were investigated by SEM, FTIR, EDS and surface contact angle analyzer. The results show that the different concentrations of silane solutions have greater effects on the surface morphology, the surface contact angle and the composition of surface groups of the silane film. The integrated silane film with lots of small close packing pieces is made as the samples dipped into silane solution with a concentration of 33% and surface contact angle of 71.8 °.

**Key words :** silane coupling agent KH-550; titanium plate; surface treatment; silane film

Biography: Ning Chengyun, Candidate for Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, Tel: 0086-20-85261559, E-mail: imcyning@scut.edu.cn