

## 自組裝分子膜在金屬防護領域之最新應用概況

金屬中心 產業研究組 陳仲宜

出版日期：2008.09.30

### 一、前言

金屬表面塗層保護方法很多，如有機塗料、鍍層、緩蝕劑、磷化、鈍化等。由於環境保護法規的強烈要求，傳統的金屬塗層保護及表面處理方法面臨挑戰。近年來已經有大量的新的環境友好的表面塗層技術的研究，如無機-有機混成奈米膜層技術、導電聚苯胺防腐蝕塗層技術、自組裝單分子膜(Self-Assembly Molecular Syssem；SAMS)技術。其中自組裝單分子膜是近 20 年來發展起來的新型有機超薄膜技術，是一種最有潛力的可替代磷化及鉻酸鈍化的金屬表面預處理方法，另外也可以作為緩蝕劑對金屬盡到暫時保護作用被視為相當有前景的金屬表面防護方法。

### 二、自組裝分子膜成膜機制

自組裝單分子膜的生成是一個自發的過程,將金屬或金屬氧化物浸入含活性分子的稀溶液中，透過化學鍵自發吸附在基材上形成的取向規律、排列緊密的有序單分子膜，如【圖 1】所示，製備方法簡單且具有高穩定性。

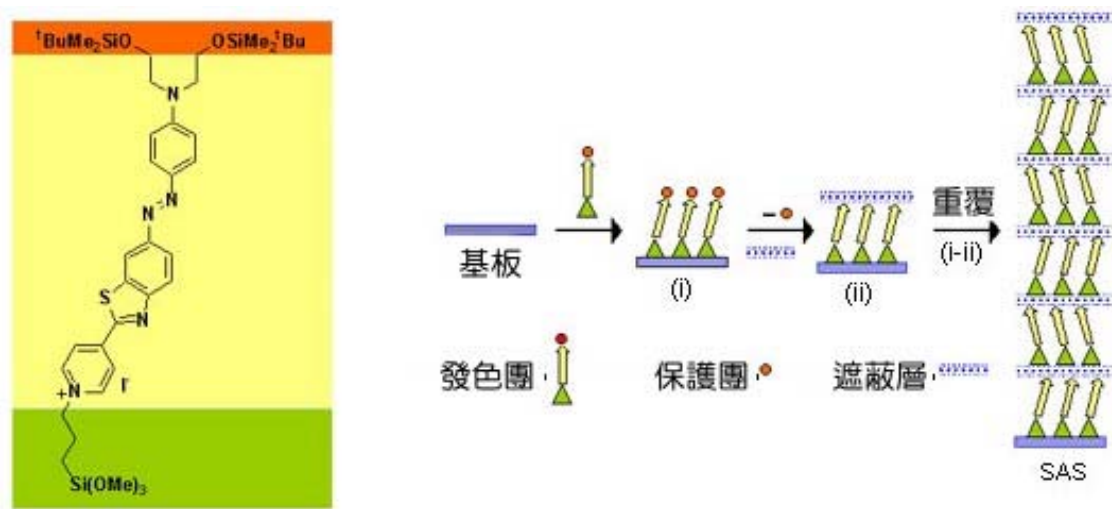


圖 1 分子自組裝技術示意圖

資料來源：The National Synchrotron Light Source/金屬中心 ITIS 計畫整理

### 三、自組裝分子膜的潛在優勢

自組裝薄膜近年來在多個領域中被廣泛使用，如光學、電子學、生物傳感學及機械工程學等，金屬表面處理及防護是其重要的工業應用方向之一。自組裝單層或多層膜之所以在金屬腐蝕與防護領域前景廣闊，因其具有以下幾點潛在優勢：

- 1.SAMs 膜由排列有序、結構緊密的分子組成。
- 2.SAMs 施工簡單，只要將底材浸入含活性分子的溶液或蒸氣中，活性分子則會自發形成。
- 3.單分子膜結構穩定，堆積緊密，無論底材表面形狀為何，其表面均可形成均勻一致的覆蓋層，因而具有防止腐蝕，減小摩擦及降低磨損的作用。
- 4.製備 SAMs 的過程能耗少，成本低。
- 5.由於單分子膜厚度是奈米級，小於光波波長，肉眼不可見，不會像普通塗層脆裂、老化、變色，非常適用於貴重金屬的保護。

### 四、在金屬防護方面之應用

具有金屬保護功能 SAMs 技術的研究主要集中在日本、美國，國內也有大學及研究機構進行研究，由於鐵、鋅、不銹鋼、鋁、銅屬於活潑金屬，其表面極易氧化，因此在其上自組裝單分子膜較為困難，但是對這些工業金屬表面的自組裝研究更具意義。目前在工程金屬上具有金屬防護功能的自組裝單分子膜系統詳如【表 1】所示。

表 1 具金屬防護功能的自組裝單分子膜系統

系統類別	特點說明
烷基硫醇類 SAMs	烷基硫醇類 SAMs 是最早用於自組裝的系統，在自組裝歷史上佔有極其重要的地位。由於巰基與底材的強烈化學作用，膜的形成是巰基與金屬底材鍵合反應與鏈狀分子間力共同作用的結果。由於 S-Au 鍵的結合強度高，反應條件容易控制，膜高度有序，使得目前 70% 的研究工作都集中在這一系統內，作為分子電子器件、微型感測器、薄膜光學器件、分子識別、潤滑、防腐蝕等。

< 續下頁 >

(續)表 1 具金屬防護功能的自組裝單分子膜系統

系統類別	特點說明
脂肪酸及其衍生物 SAMs	長鏈烷基脂肪酸( $C_nH_{2n+1}COOH$ )自組裝單層膜是依靠脂肪酸與固體介面的金屬氧化物之間的酸鹼反應而進行的，透過羧基陰離子與金屬陽離子形成離子鍵而相互作用。脂肪酸類 SAMs 在銅、銀、鋁表面自組裝機理研究較多。
矽烷類 SAMs	可作為自組裝的矽烷類化合物多為氫取代或烷氧基取代的長鏈有機矽烷，底材表面為氫基化的 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、石英、玻璃、雲母等，它以 Si-O 共價鍵與底材鍵合，分子間相互聚合，故特別穩定。由於矽烷類 SAMs 的結構，使其單層膜端基氫基化，即可在此基礎上構築多層膜，多層膜的構建為研究新的耐腐蝕塗層提供了良好的途徑。
磷酸鹽類 SAMs	由於有機磷酸鹽與金屬間強烈的螯合作用，可作為金屬緩蝕劑、工業水處理劑等，在近幾年受到關注。
其他 SAMs 系統	目前研究的具有防止金屬腐蝕的自組裝系統還有咪唑啉類 SAMs、希夫城類 SAMs 及氟化的 SAMs。油酸咪唑啉類(OI)化合物是一種環境友好型的緩蝕劑；含有 C-N 鍵的希夫城有機化合物，證明對銅和鋼有良好的緩蝕功能；由於氟電負性強，C-F 鍵鍵能大，F 原子共價半徑小，可以在很多有機分子中取代 H，F 改質分子與相應的 C-H 分子相比具有沸點較低，折光指數及表面張力低的特點。此外，氟化 SAMs 具有獨特的表面雙親性，在自組裝低摩擦係數、高耐磨性及防腐蝕的 SAMs 塗層方面具有得天獨厚的優勢。

資料來源：塗料工業 /金屬中心 ITIS 計畫整理

## 五、未來展望

自組裝單分子膜技術在防腐蝕技術方面已經獲得一些研究成果，儘管這種全新的方法離實際應用還有待努力的空間，隨著此一技術領域研究的持續深化，包括自組裝膜 SAMs 的成膜機理、自組裝體系中缺陷的產生及控制方法、高度有序自組裝單層膜或多層膜體系的設計與製備、自組裝膜防腐蝕機理，新品項的緩蝕劑的設計，更新型的穩定化自組裝系統的開發，可預見未來 10 年內將在金屬表面處理及防護領域受到矚目及採用。