

硅烷偶联剂对晶须的表面处理及应用

杨宁, 贵大勇, 刘吉平

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 介绍了硅烷偶联剂的种类、作用机理及应用。研究了用偶联剂处理过的晶须填充的 PP 和尼龙 66 的力学性能。

关键词: 硅烷偶联剂; 表面处理; 晶须

中图分类号: TQ330.387 O784

文献标识码: A

前言

增强是聚合物填充体系使用无机填充材料的主要目的。然而, 由于无机物与有机聚合物在分子结构和物理形态等方面存在着较大的差别, 两者不能很好地结合, 直接影响复合填充材料的加工性能和应用性能。为此, 旨在增进无机材料和有机材料之间的结合力、提高制品熔融加工性、物理力学性和经济价值的技术研究始终是人们普遍关注的课题。使用偶联剂对无机物进行表面改性则不失为简便而有效的方法。偶联剂因其分子构成中具有两个性能截然不同的化学反应基团, 这两个反应基团分别和有机物、无机物发生化学作用, 在界面形成一种“桥梁”, 使无机物和有机物能够通过“桥梁”紧密地结合在一起而得名。

硅烷偶联剂的出现可追溯到上个世纪四十年代, 实验证明, 硅烷偶联剂可以对各种无机材料表面进行不同的有机官能团改性。目前这方面的研究依然非常活跃, 偶联剂的新品种及偶联剂的新用途还在不断开发出来。

1 偶联剂分类

偶联剂的种类繁多, 工业化的品种大致包括硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类、锆酸酯类、有机铬络合物及脂肪酸、酸酐化烯烃等。各类偶联剂的偶联效果与被改性物的组成和树脂的结构密切相关。用于活化处理碳酸

钙、滑石粉、硅灰石等通用材料的偶联剂品种多为钛酸酯、铝酸酯、锆酸酯等以单金属为中心原子的金属有机化合物。目前在各个方面应用比较广泛比较成熟的是硅烷类的偶联剂。

有机硅产品原分为硅油、硅橡胶和硅树脂, 自美国联和碳化物公司(UCC)于本世纪中期开发出了硅烷偶联剂(SA), 由于其发展迅速, 已经成为有机硅产品的第四大类^[1]。SA 具有品种多、结构复杂、用量少且效果显著等特点, 广泛用于表面处理, 如热塑性塑料的表面处理、填充物的表面处理、密封剂、树脂、混凝土、水交联性聚乙烯、树脂封装材料、壳型造型、轮胎、涂料、胶粘剂、焊泥及其它一些领域。目前国外报道的 SA 牌号已有上百种, 国内常用的有数十种, 如: A-151、KH-540/550/560/570 等。

2 偶联剂作用机理

已经提出的关于硅烷试剂在无机物表面行为的理论^[2]主要有化学结合理论、物理吸附理论、氢键形成理论、可逆平衡理论等。Arkies 提出的理论模式被认为是最接近实际的一种理论, 硅烷试剂按这一机理在无机物表面上的反应过程如图 1 所示: 硅烷试剂首先接触空气中的水份发生水解反应, 进而发生脱水反应形成低聚物, 这种低聚物与无机物表面的羟基形成氢键, 通过加热干燥, 发生脱水反应形成部分共价键, 最终结果是无机物表面被硅烷覆盖。从上述作用机理可以看出,

无机物的表面不具备羟基时,就很难发挥出相应的作用或效果。对于有机体系,大多数分子中都具有特定的官能团而表现出该聚合物的特性。

表1 几种常用的硅烷偶联剂

类别	商品名称	性能及用途	备注
KH-540	国外牌号为 A-1110(美国威科)	可以增强衬底、填料、补强剂和氨基反应的树脂之间的粘接效果。	氨基硅烷类
KH-550	国外对应牌号为 A-1100(美国联碳)、Z-6011(美国道康宁)、KBM-903(日本信越)	有碱性,通用性强,适用于环氧、PBT、酚醛树脂、聚酰胺、聚碳酸酯等多种热塑性和热固性树脂。	- 氨基丙基三乙氧基硅烷
KH-560	国外对应牌号为 A-187(美国联碳) Z-6040(美国道康宁)、KBM-403(日本信越)	通用性强,常用于玻纤、胶粘剂、密封胶、涂料中。	- 缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷
KH-570	国外对应牌号 A-174(美国联碳)、KBM-503(日本信越)、Z-6030(美国道康宁)	主要用于不饱和聚酯复合材料,可提高复合材料机械性能、电气性能、透光性能,特别是能大幅度提高复合材料的湿态性能。	- (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷

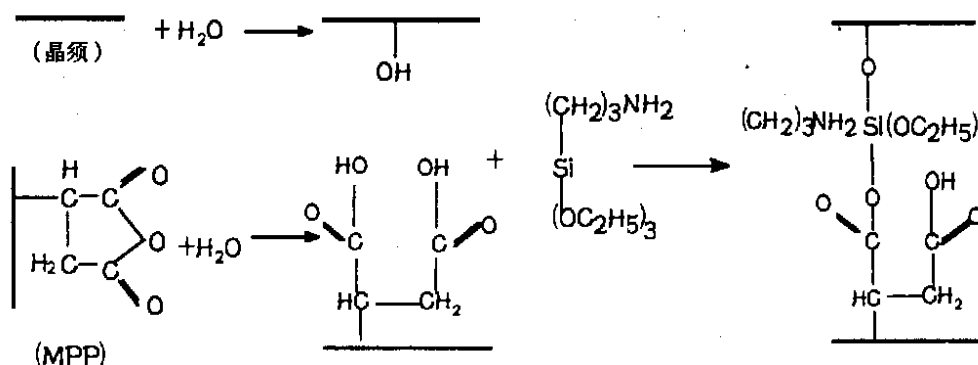


图1 偶联剂作用机理示意图(晶须与 KH-550)

3 偶联剂使用方法

在选用偶联剂时还应考虑聚合物的熔点,结晶度、分子量、极性、芳香性、酯交性、共聚结构等,对于热固性聚合物还要考虑其固化温度和固化机理。填充剂的形状、比表面、湿含量、酸碱性、化学组成等都可能影响偶联效果。一般粗粒子填充剂偶联效果不及细粒子好,但超微细(如 CaCO₃ 2000 目)填充剂效果则相反。

偶联剂的用量,一般为被处理物重量的 0.5% ~ 3%,推荐使用量为 0.8% ~ 1.5%。其用量与效果并非成正比关系,用量太多,偶联剂过剩反而使性能下降,(在塑料中,使拉伸、冲击等性能下降;在涂料中,会使附着力减弱等);用量太少,则包覆不完全,效果不显著。所以在应用时要试验出最佳用量,做到既经济又有效。

使用方法: 混合法:就是把聚合物、填料或颜料及其它助剂和偶联剂直接混合,此法比较简便,不需要增加设备和改变工艺,缺点是分散不够理想。这是因为其它助剂与偶联剂有竞争反应。预处理法:先把填料或颜料用偶联剂进行预处理,然后再和聚合物及其它助剂进行加工混合。此法有许多优点,特别适用于聚合物组份比较复杂或加工温度比较高的某些工程塑料,可以防止不必要的副反应发生,偶联剂和填料进行预处理后其分解点就大为提高。预处理法又可以分为:干混合法和湿混合法。

4 偶联剂应用领域

有机硅烷偶联剂是一类重要的化工材料^[2],在材料科学中有着重要的应用。有机硅烷偶联剂分子的一端是典型的活性有机基团,如双键,环氧基,胺基等;另

一端是可以水解的烷氧基、乙氧基,能通过水解、缩合反应与无机材料形成 - Si - O 桥键。所以偶联剂可以改善复合材料(如玻璃纤维/聚合物复合材料)中组分间的界面结合,提高材料的力学性能。

4.1 偶联剂对金属的表面处理

硅烷偶联剂在金属防腐预处理上的应用是硅烷的最新应用^[1],获得与金属基体结合良好的防腐涂层,必须选择合适的涂敷系统、制定合理的涂敷工艺,进行严格的表面预处理。目前进行表面预处理的方法有两种:一是采用等离子体聚合方法在金属表面上沉积一层有机物薄膜,但高成本使推广应用受到限制;二是采用有机硅烷偶联剂水溶液处理,在金属表面上沉积一层很薄的有机硅烷薄膜。由于硅烷偶联剂在水解后能形成三羟基的硅醇,醇羟基之间可以互相反应生成一层交联的致密网状疏水膜,由于这种膜表面有能够和树脂起反应的有机官能基团,因此对漆膜的附着力会大大提高,抗腐蚀,抗摩擦,抗冲击的能力也随之提高。

4.2 偶联剂在橡胶领域的应用

有机硅烷偶联剂在橡胶工业中是一类极具应用价值的多功能活性助剂,是制备绿色轮胎的关键材料^[3]。经过硅烷偶联剂表面处理的白炭黑和其它无机填料加入橡胶中,使制品具有很高的耐磨性能。有机硅改性橡胶可获得耐热性和机械性能优异的材料,如用聚氯甲基硅氧烷齐聚物作为橡胶的改性剂,可明显地提高硫化橡胶的耐老化性能、动力学和粘附性能;在处理钢丝的组分中加入聚氯甲基硅氧烷齐聚物,可提高橡胶和钢丝的粘附强度;采用有机硅与丙烯酸酯橡胶共聚改性,可显著改善丙烯酸橡胶的耐热性、耐寒性、耐水性及加工工艺性能,完全能满足耐热耐油密封件所需橡胶的要求。

4.3 偶联剂改性聚合物

众所周知,在塑料研究和生产过程中,通常使用大量廉价的无机填料(或增强剂)。这不仅能增加塑料的重量,降低产品的成本,而且还能改善塑料制品的某些性能。然而,由于无机填料与有机聚合物在化学结构和物理形态上存在着显著的差异,两者缺乏亲和性,往往会使塑料制品的力学性能和成型加工性能受到影响。通过偶联剂与无机填料进行化学反应或物理包覆等方法,使填料表面由亲水性变成亲油性,从而达到与聚合物的紧密结合,使材料的强度、粘结力、电性能、疏水性、抗老化性能等显著提高^[4,5]。

4.4 硅烷偶联剂在胶粘剂中的应用

胶粘剂的应用范围很广,它能有效地代替焊接、铆接、螺接和其他机械连接。随着科学技术的发展,对胶粘剂的性能及粘接技术提出了越来越高的要求。不同材料具有不同的界面性能,在粘接过程中为了在胶粘剂和被粘物表面之间获得坚固的粘接界面层,常利用含有反应性基团的偶联剂与被粘物固体表面形成化学键来实现^[6]。可以用作偶联剂的物质有有机硅烷类、钛酸酯类、磷酸酯类以及某些有机酸类等,其中又以硅烷偶联剂的应用最为成熟。在胶粘剂中加入硅烷偶联剂不仅可以提高粘合强度,而且还能改善胶粘剂的持久性和耐湿热老化性能。例如聚氨基甲酸酯虽然对许多材料具有较高的粘合力,但持久性不太理想,在加入硅烷偶联剂后其持久性可以得到显著改善。

4.5 偶联剂对于晶须的表面处理

偶联剂对于玻璃纤维的表面处理已经比较成熟,对于钛酸钾晶须的表面改性,文献报道中一般常沿用比较成熟的玻纤体系的表面改性技术,然而两者在尺寸和表面性质上存在着很大差异,传统的处理往往不能得到理想的效果。最常用的偶联剂是包含有机官能团的烷氧基硅烷。

作者对于钛酸钾晶须填充聚丙烯、尼龙 66 进行了一些研究,对比了几种常见偶联剂的不同效果。对于晶须的表面处理方法采用预处理法:将偶联剂在一定比例的醇水溶液中稀释,加入醋酸调节 pH 值到一定酸性。然后将偶联剂溶液滴加到晶须与水混合液中,搅拌,抽滤,烘干,打散待用。然后按照一定比例分别对聚丙烯、尼龙 66 进行填充,共混挤出后进行力学性能测试。

表 2 不同偶联剂处理的晶须应用于聚丙烯中

配 方	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	缺口冲击强度 (J/m)
纯聚丙烯	34.3	32.6	42.6
晶须未偶联	33.9	49.6	38.0
KH-550 偶联	39.5	55.1	62.3
KH-560 偶联	37.6	50.4	57.6
PP-g-MAH+ KH550	42.2	56.9	74.1

注:其中晶须含量为 35%(重量比)

晶须增强树脂的理想状态是:晶须应在基体内均匀分布,晶须间相互隔开,并且被基体树脂良好浸润。为促进无机晶须在有机基体中的分散,并赋予晶须与

基体间一定的作用力,需用偶联剂对晶须进行表面改性。从表中可以清楚的看到,硅烷偶联剂 KH-550 的效果比较适合钛酸钾晶须填充聚丙烯体系,它可以有效改善树脂和晶须之间的界面作用,使得晶须的增强作用得到更充分的发挥。

表 3 不同偶联剂处理的晶须应用于尼龙 66 中

配 方	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	缺口冲击强度 (J/m)
纯尼龙 66	71.6	114.0	37.4
KH-550 偶联	75.7	105.2	33.5
KH-560 偶联	80.8	118.2	43.3
NZD-201 偶联	73.1	64.5	34.8
NZD-401 偶联	73.6	98.8	31.5

注:其中晶须含量为 10%(重量比)

从表 3 可以看出,用硅烷偶联剂对晶须进行表面处理的效果比较明显。对于钛酸钾晶须填充聚丙烯的体系 KH-550 总体效果较好,而 KH-560 体系比较适合尼龙 66 体系,表现在填充体系的拉伸强度提高 12.85%,缺口冲击强度提高 15.78%。由于界面结合的改善使得树脂在受力时,晶须可以承担一定的载荷,晶须在周围的基体中局部地抵抗应变,使得材料体现出较强的力学性能。

5 结论

偶联剂作为一种重要的添加助剂,有助于提高材

料的某些物理化学性能,如橡胶的耐热、耐湿性以及加工性能、树脂复合材料的力学性能、胶粘剂的粘合强度等。

从实验可以看到,偶联剂对晶须的表面处理对于改善树脂材料力学性能有着显著的作用,也可以有效的提高有机相和无机相的相容性。

参考文献:

- [1] 张明宗,管从胜,王威强. 有机硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2001(13):96~100.
- [2] 陈宏刚,项素云,吕秉玲. 偶联剂及其应用[J]. 塑料科技,1996(1):15~20.
- [3] 威姆,等. 硅烷偶联剂在金属上的应用[J]. 表面技术,1999(28):37~40.
- [4] 薄宪明. 硅烷偶联剂在填充复合材料中的应用[J]. 国外塑料,1994(2):5~12.
- [5] 杜仕国. 塑料用有机硅偶联剂的研究与开发动向[J]. 塑料,1996(6):14~20.
- [6] 陈福喜,陈晓晖. 硅烷偶联剂在有机胶粘剂中的应用[J]. 杭州科技,2002(4):42~43.
- [7] 井新利,于洁. 有机硅烷偶联剂在新材料中的一些特殊用途[J]. 化学通报,1996(2):26~28.
- [8] 何敏婷. 偶联剂在涂料及复合材料中的应用[J]. 现代涂料与涂装,2000,32~34.

Surface Treatment of Whisker with Silane Coupling Agent and Its Applications

YANG Ning, GUI Da-yong, LIU Ji-ping

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: It introduced the kinds, reaction mechanism and applications of silane coupling agent, and studied the mechanical properties of both PP and PA66 filled with pre-heated whiskers by coupling agent.

Key words: Silane coupling agent; Surface treatment; Whiskers