

偶联剂在非金属矿粉体改性中的适用性

王全喜¹, 李双妹²

(1. 广西师范大学 化学化工学院, 广西 桂林 541004;
2. 濮阳职业技术学院 石油化工与环境工程系, 河南 濮阳 457000)

[摘要]对广泛应用的硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂的结构做了简单的介绍, 主要对这三种偶联剂的研究应用情况进行了概述。

[关键词]粉体; 改性; 硅烷偶联剂; 钛酸酯偶联剂; 铝酸酯偶联剂

Application of Coupling Agent in Nonmetal Minerals Powders Modification

Wang Quanxi¹, Li Shuangmei²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004;
2. Department of Petroleum Chemical Engineering and Environmental Engineering, Puyang Vocational and Technical College, Puyang 457000, China)

Abstract: The paper briefly introduces the structure of silane coupling agent, titanate coupling agent and aluminate coupling agent, and mainly reviews the study and application about these three coupling agents.

Keywords: powders; modification; silane coupling agent; titanate coupling agent; aluminate coupling agent

随着橡胶、塑料、涂料工业的发展, 以碳酸钙、滑石粉、云母、石墨、硅灰石、粘土矿物等非金属矿粉体作为填料而受到人们的关注。但是, 无机非金属矿物粉体与橡胶、塑料基体是两种性质上完全不同的材料, 他们之间存在很大的不相容性。如果直接使用这些矿物粉体作填料, 其界面间容易产生剪切应力, 而导致复合材料的性能下降^[1]。因此, 要对作为填料的非金属矿粉体进行表面处理, 以克服其本身的缺陷, 使其表面产生新的物理、化学等性能^[2]。表面改性剂的种类很多, 本文只对偶联剂的研究和应用做一概述。

1 偶联剂

偶联剂是一种能增进无机物质与有机物质之间粘合性能的助剂。它的分子中含有两种性质不同的基团, 一个基团能与无机材料的表面起作用, 另一个基团能与高分子材料起作用^[3]。因此, 偶联剂常被称作“分子桥”。偶联剂广泛适用于塑料、橡

胶、涂料、颜料、造纸等行业中。

偶联剂种类繁多, 主要有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、金属复合偶联剂、磷酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂等。目前应用范围最广的是硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂。

1.1 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂是一种具有特殊结构的有机硅化合物。它是研究最早、应用最早、品种最多、用量最大的偶联剂。

1.1.1 硅烷偶联剂的结构

硅烷偶联剂的结构通式为: $Y-R-Si-X_3$, 式中 R 是脂肪族碳链, 把 Y 和 Si 连接起来, Y 是和有机基体进行反应的有机官能团, 典型的有: 乙烯基、甲基、丙烯酰基、环氧基、氨基等^[3]。X 是可水解基团, 遇水能引起分解, 与无机物表面有较好的反应性^[4]。典型的 X 基团有烷氧基、芳氧基、酰基、氯基等。

1.1.2 硅烷偶联剂的研究应用

[收稿日期] 2006-04-06

[作者简介] 王全喜(1977-), 男, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要从事环境工程方面研究。

20 世纪 40 年代由美国联碳(UC)和道康宁(Dow Corning)等公司开发了一系列具有典型结构的硅烷偶联剂; 1955 年又由 UC 公司首次提出了含氨基的硅烷偶联剂; 从 1959 年开始陆续出现了一系列改性氨基硅烷偶联剂; 20 世纪 60 年代初期相继出现了含过氧基硅烷偶联剂和具有重氮和叠氮结构的硅烷偶联剂^[4]。我国于 20 世纪 60 年代中期, 首先由中国科学院化学研究所开始研制 γ 官能团硅烷偶联剂, 同时南京大学也开始研制 α 官能团硅烷偶联剂^[5]。

1947 年美国 Johns Hopkins 大学的 Witt R W 等在对烷基氯硅烷偶联剂处理玻璃纤维表面的研究中发现, 用含有能与树脂反应的硅烷基团处理玻璃纤维制成聚酯玻璃钢, 其强度可提高 2 倍以上^[6]。张显友等人^[7]用 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-560)处理硅灰石或球形三氧化二铝(α - Al_2O_3), 可使复合材料的各项性能得到提高。卢立山等人^[8]用硅烷改性剂(A-172 或 A-151)处理阻燃填料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (100 份填料用 0.5 份硅烷偶联剂)后, 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 100 份基础聚合物中的添加量达到 150 份, 复合材料的氧指数高达 44%。罗权焜等人^[9]研究了硅烷偶联剂对硅橡胶硫化特性的影响。发现加入硅烷偶联剂的硅橡胶, 其硫化动力曲线的转矩值减小, 硫化速度降低, 且硅橡胶的力学性能和粘合强度提高。贾红兵等人^[10]研究了偶联剂 Si-69 对炭黑补强 NR 硫化胶性能的影响。发现由于 Si-69 的加入, 使体系中的多硫键数量增多, 从而改善了体系的交联键类型和硫化胶性能。张东兴等人^[11]用硅烷偶联剂 KH-570 对滑石粉、空心玻璃微珠表面进行改性, 结果发现, 填料经偶联剂改性后, 其填充体系的各项力学性能均有提高。杜高翔等人^[12]用硅烷偶联剂 A-174 和 FR-693 对超细水镁石进行表面改性, 发现改性可以使 PP/水镁石复合材料的悬臂梁缺口冲击强度提高 $0.3\text{KJ}/\text{m}^2$, 弯曲模量提高 30% 以上, 并使材料的阻燃性能提高。王雨松等人^[13]采用粉体填料在液体石蜡中的分散性模拟了粉体填料在高聚合物中的分散效果。实验发现: 粉体经过表面处理, 其粉体悬浮液流变性产生显著的变化, 但悬浮液的剪切稀化特性在有机改性后仍然存在, 不受温度的影响。颜和祥等人^[14]在白炭黑中加入硅烷偶联剂, 由于硅烷偶联剂与白炭黑表面的羟基发生反应, 使白炭黑由亲水性变为疏水性, 从而使其与橡胶的相容性增大, 提高填充硫化胶的物理性能和动态力学性能。

1.2 钛酸酯偶联剂

1.2.1 钛酸酯偶联剂的结构

钛酸酯偶联剂按其化学结构可分为单烷氧基型、螯合型、配位型、季铵盐型、新烷氧基型、环状杂原子型等类型^[3]。钛酸酯偶联剂的分子式为: $\text{R}-\text{O}-\text{Ti}-(\text{O}-\text{X}-\text{R}'-\text{Y})_n$, 有 6 个功能^[4, 15]。

通过 R 基与填料表面的羟基或质子反应, 偶联到填料表面形成单分子层, 从而起化学偶联作用。-O-能发生各种类型的酯基转化反应, 从而可使钛酸酯偶联剂与填料和有机高分子之间产生交联。X 是与钛氧键连接的原子团, 决定着钛酸酯偶联剂的特性。如烷氧基、羧基、酚基、硫酰氧基、磷氧基、亚

磷酰氧基等。R'是钛酸酯偶联剂分子中的长链部分, 能与聚合物分子进行缠结, 增大它们的相容性, 降低填料的表面能, 使体系的粘度大幅下降, 填料和基体间具有良好的润滑性和流变性。R 为使钛酸酯偶联剂与聚合物进行交联的活性基团, 有不饱和双键基团、氨基、羟基等。n 反映了钛酸酯偶联剂分子含有的官能团数。

1.2.2 钛酸酯偶联剂的研究应用

1974 年美国 Kenrich 公司首先发明了钛酸酯偶联剂, 1977 年 Monte.S.J^[16]提出了钛酸酯偶联剂能在填料表面形成单分子层排列。Han C D 等人^[17]提出钛酸酯偶联剂在填充体系中具有增塑和界面粘合作用。

我国于 20 世纪 80 年代开始研制开发钛酸酯偶联剂。翟雄伟等人^[18]采用钛酸酯偶联剂 NDZ-101, 201, 311 改性碳酸钙填充硬质 PVC, 可改善 PVC/ CaCO_3 复合体系的流变性、塑化性能及加工性能。罗士平等人^[2]采用钛酸酯偶联剂 TSC 改性滑石粉、 CaCO_3 填充聚丙烯, 研究结果发现, 经钛酸酯改性后, 体系的拉伸强度、冲击强度都比未处理的有明显提高。另外, 改性轻质 CaCO_3 用在 NR 和 CR 中, 其硫化胶物理机械性能优于填充未经改性 CaCO_3 的同种胶料。汪济奎等人^[19]用钛酸酯偶联剂改性过的滑石粉填充聚丙烯, 有效的增加了体系的流动性, 改善了体系的加工性能。孟凡瑞^[20]用钛酸酯偶联剂改性 CaCO_3 、 Sb_2O_3 填料, 研究表明, LDPE/ CaCO_3 体系的断裂伸长率提高, 具有较好的加工流动性; LDPE/ Sb_2O_3 体系的阻燃性及冲击性能得到改善。丁浩^[21]等人对重钙用钛酸酯偶联剂 NT2 进行改性, 重质碳酸钙经细磨和 NT2 改性后, 接触角、容量、吸水率和白度等物理性能都有明显改善。邵亚薇等人^[22]研究了分散剂对 Ti 纳米粉在环氧树脂中的均匀分散性, 发现 JN-114 钛酸酯偶联剂可使 Ti 纳米粉均匀分散, 而使粉体与聚合物之间的相互作用增强, 改善涂层的耐腐蚀性。

虽然钛酸酯偶联剂改性效果良好, 但其对生态环境和人体健康的影响(有导致肝癌的作用)已越来越引起发达国家的重视, 美国已制定了有关钛酸酯在橡皮奶嘴和玩具等制品中含量的严格规定^[23]。

1.3 铝酸酯偶联剂

铝酸酯偶联剂是 1986 年由福建师范大学章文贡等发明的一种新型偶联剂, 已取得美国专利 (U.S.P4539049)。该偶联剂具有反应活性大, 色泽浅、无毒、味小、热分解温度较高, 较高协同性和润滑性等特点^[24]。

1.3.1 铝酸酯偶联剂的结构

铝酸酯偶联剂的结构通式为:



式中 $m+n+x=3$, $y=0\sim 2$ 。分子中存在两类活性基团^[4], 一类能与无机填料表面作用, 另一类可与树脂分子缠结或交联, 因此能在无机填料与基体之间产生偶联作用。

1.3.2 铝酸酯偶联剂的研究应用

章文贡等^[25]通过采用偶联剂对碳酸钙进行改性,发现经铝酸酯偶联剂改性的活性碳酸钙具有吸湿性低、吸油量少、在有机介质中易分散、活性高等特点。任重远等人^[26]采用 DL-411-A 改性碳酸钙填充 PVC,发现其断裂伸长率和抗冲击强度比填充未改性碳酸钙样品有明显提高。林美娟等人^[27]用经 DL-414 改性的活性碳酸钙填充于天然橡胶中,与普通碳酸钙填充的相比,体系的转矩减小,流动性能得到改善,硫化胶的拉伸强度、断裂伸长率等机械性能也得到提高。刘婷婷等人^[28]用铝酸酯偶联剂改性滑石粉,结果表明,铝酸酯改性后的滑石粉与普通滑石粉相比,在液体石蜡中的粘度显著减小,水渗透时间增大,有机憎水改性效果明显。用铝酸酯改性的滑石粉代替半补强炭黑填充于橡胶中,能提高橡胶的拉伸强度,伸长率等力学性能。刘立华等人^[29]研究了铝酸酯偶联剂对纳米碳酸钙湿法表面改性,发现改性后的纳米粉体表面性质发生了明显变化,比表面积增大,亲油性及在有机相中的分散性明显提高。

1.4 其它类型偶联剂

随着偶联剂的研制和开发,其它类型的偶联剂也逐渐得到应用,并取得良好的使用效果。山西省化工研究所开发的铝钛复合偶联剂,其兼备了钛酸酯类和铝酸酯类偶联剂的特点^[30]。王四海^[31]将 OL-AT1618 应用于 PVC/CaCO₃ 填充体系,能够明显改善熔体流动性,提高制品的机械物理性能。梁亮等人^[32]把自制的铝铅偶联剂用在碳酸钙含量 50% 的乙醇浆料体系中,发现能有效降低体系的粘度,改善流动性,能使 CaCO₃-乙醇浆料体系粘度值降低 98.48%。魏晓波^[33]用硅烷/钛酸酯复配偶联剂对水镁石粉进行改性,应用于 LDPE,比用单一品种的表面改性剂效果好,在同一指标下,填充量可增加 20 phr,阻燃性能也相应地得到提高。赵艳娜等人^[34]合成了一种新型的阳离子铝-铅酸酯偶联剂,并将它用于涂布纸涂料的生产,发现它不仅可以改善涂料的应用性能,而且可使涂布纸质量明显提高。熊传溪等人采用自制的高分子偶联剂改性碳酸钙粉体填充 HDPE,在加入 1% 偶联剂的情况下,碳酸钙填充量为 3% 时,其拉伸强度较纯 HDPE 提高 14.6%^[23]。

2 结束语

由于偶联剂在非金属矿粉体改性中具有独特的改性效果而逐渐受到人们的欢迎。对偶联剂的研究重点今后将放在适用范围广、改性效果更好、成本更低廉的新型偶联剂和相应的偶联技术上。

参考文献

- [1]冯启明,张宝述,彭同江,等.几种非金属矿粉体的硅烷偶联剂表面改性研究[J].非金属矿,1999,22(增刊):68-70.
- [2]罗士平,周国平,曹佳杰,等.钛酸酯偶联剂对无机填料表面改性的研究[J].合成材料老化与应用,2001,(1):9-14.
- [3]陈宏刚,项素云,吕秉玲.偶联剂及其应用[J].塑料科技,1996,(1):15-19.
- [4]郭云亮,张涑戎,李季平.偶联剂的种类和特点及应用[J].橡胶工业,2003,50(11):692-695.
- [5]张开.高分子界面科学[M].北京:中国石化出版社,1997:223.
- [6]Edwin E P. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M].梁发思,谢世杰译.上海:上海科技出版社,1987,7.
- [7]张显友,韩焕梅.硅灰石短纤维及其复合材料对环氧灌注胶性能的影响[J].化学与粘合,1996(2):66.
- [8]卢立山,刘妍,姜春贤,等.超细改性 Al(OH)₃ 阻燃剂的研究[J].弹性体,1998,8(4):18.
- [9]罗权焜,王真智.硅烷偶联剂对硅橡胶性能的影响[J].特种橡胶制品,1998,19(5):7.
- [10]贾红兵,周宏斌,董方清,等.偶联剂 Si-69 对炭黑补强 NR 硫化胶性能的影响[J].橡胶工业,1998,45(9):532.
- [11]张东兴,黄龙男,王荣国,等.硅烷偶联剂对滑石粉、空心玻璃微珠表面改性的研究[J].纤维复合材料,2000,(2):10-12.
- [12]杜高翔,郑水林,李杨.超细水镁石的硅烷偶联剂表面改性[J].硅酸盐学报,2005,33(5):659-664.
- [13]王雨松,戴干策.硅烷表面处理对粉体悬浮液流变性的影响[J].硅酸盐学报,2005,33(5):644-649.
- [14]颜和祥,张勇,张隐西,等.硅烷偶联剂及其对白炭黑的改性研究进展[J].橡胶工业,2004,51(6):376-379.
- [15]钱知勉,朱昌辉.塑料偶联剂的机理与实效[J].塑料科技,1983,36(4):10.
- [16]Theory and Use of Organic Titanate Coupling Agent[C].31st Annual Technical Conference,1976.
- [17]Moete S J, Sugeran G, Seeman D Z, Tianate Coupling Agent-update 1977[C]. 32nd Annual Technical Conference,1977.
- [18]翟雄伟,姬荣琴,潘明旺,等.钛酸酯偶联剂在碳酸钙填充 PVC 中的应用研究[J].河北工业大学学报,2001,30(1):84-88.
- [19]汪齐奎,郭卫红.偶联剂处理滑石粉改性聚丙烯的研究[J].化工时刊,1994,(1):20-21.
- [20]孟凡瑞.钛酸酯偶联剂在 LDPE 填充体系中的应用[J].黑龙江石油化工,1998,(4):13-15.
- [21]丁浩,卢寿慈.搅拌磨湿法超细矿中钛酸酯改性重质碳酸钙的研究[J].国外金属矿选矿,1993,(3):37-40.
- [22]邵亚薇,严川伟,杜元龙,等.钛酸酯偶联剂对纳米 Ti 粉在环氧树脂中分散性的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2005,25(4):232-236.
- [23]裘锋,陈焯璞.用于碳酸钙表面改性的改性剂的研究进展[J].IM & P 化工矿物与加工,2004,(6):3-6.
- [24]邵珍.铝酸酯、钛酸酯偶联剂对高填充 CaCO₃ 聚合物性能的影响[J].宁夏大学学报,2000,21(3):251-252.
- [25]章文贡,陈田安,陈文定.铝酸酯偶联剂改性碳酸钙的性能与应用[J].中国塑料,1988,2(1):3.
- [26]任重远,于德海.铝酸酯偶联剂在碳酸钙填充 ABS 及 PVC 中的应用研究[J].西安交通大学学报,1994,28(8):104-108.

(下转第 103 页)

而进一步从这些定律具体的积分形式,则又可总结出基本概念中传递速率的表达通式,即传递速率与过程的推动力成正比,与过程的阻力成反比。这样,通过定律间的相似,强化了传递速率的表达形式。

2.2 过程机理的相似

流体的流动状况直接影响着传递过程。无论是流体流动、传热还是传质过程,都存在着对于湍流流动过程传递机理的分析,而处理方法则是在“三传”理论中都是引入“边界层”,流体流动中引入流动边界层,传热中为传热边界层,传质中则为传质边界层。边界层是指具有梯度(速度、温度和浓度)的那一层虚拟膜层,从而将复杂的问题简单化,用有效的实验分析方法进行过程速率公式的推导。

2.3 实验分析方法的相似

在课程所介绍的“三传”理论中,都用到了“量纲分析法”。该实验分析方法有效地进行了物理方程式的推导,避开无法测定的量(虚拟膜厚度),利用物理方程式的量纲一致性原则,将实验数据整理成特征数关联式,用能测定或计算出的量的变化来描述未知量(摩擦系数、对流给热系数及传质系数)。

2.4 经济性的相似

各单元操作的设备选取都会涉及到经济性的问题,流体流动过程中流速的选取,吸收过程中液气比的选取以及精馏过程中回流比的选取都决定着过程的成本,并且其影响趋势相似。过程的总费用都由设备费用和操作费用的总和来决定,操作的费用总随着参数(流速、液气比及回流比)数值的增大而增大,设备费用则随着参数的增大首先降低,到一定值后又回升,导致过程总费用也有一个最低值。这一相似趋势的描述,就可以将经济核算的概念深入人心。

3 理论联系实际

《化工原理》课程是一门理工类课程,学习的理论要与实际情况联系起来才会有活力,特别对于偏向理科的部分专业,学生对许多工程问题没有概念,理论联系实际就显得更为重要,只有通过实验及工厂参观等实践过程,才能让学生对课本的理论有具体的了解。

3.1 实验教学

(上接第98页)

- [27]林美娟,章文贡. DL-414 铝酸酯偶联剂的性质及其在天然橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品,2000,21(1): 16-18
- [28]刘婷婷,张培萍,吴永功. 铝酸酯改性滑石粉的反应机理及其在橡胶中的应用[J]. 硅酸盐学报,2002,30(5): 608-611.
- [29]刘立华,刘会媛,刘冬莲. 铝酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙效果研究[J]. IM & P 化工矿物与加工,2005,(3): 4-6.
- [30]郝为民,王四海,邓兰征,等. 铝钛复合偶联剂及其在高聚物中的应用[J]. 合成橡胶工业,1998,21(2): 102-104.

《化工原理》的实验课程,培养学生自己动手操作的能力,在实验的过程中,可以对课本知识进行融会贯通。少学时课程中,以基本原理或定理的实验为主,安排柏努利方程验证实验、传热及吸收等实验,期望学生通过具体的实验数据体会原理或定理中各变量之间的联系。

3.2 课程设计

课程设计是综合应用《化工原理》课程和有关先修课程《物理化学》、《化工制图》等所学知识,完成以某一单元操作设备设计为主的一次工程实践性教学^[2]。大多数高校通常都在学完《化工原理》课程内容后,紧接着开设课程设计。针对不同的专业,选择不同的单元操作进行设计。比如对于环境工程专业学生,他们经常会遇到尾气净化的问题,因此课程设计选择吸收操作的设备设计,而对于化学及生物等相关专业,精馏过程出现的几率较大,所以选择精馏操作的设备设计。

经过课程设计过程的锻炼,学生能对理论有进一步的了解,能尝试在设计过程中学习将《化工原理》及相关课程的知识联合利用,可以强化理论知识的吸收,锻炼学生解决实际问题的能力,真正做到学有所用。

3.3 生产实习

作者所任教的应用化学专业学生,在学习该课程前对化工设备一无所知,所以如果仅仅局限于课本知识的灌输,没有实例的基础,学生即使能记住也只是空中楼阁。因此,我们在课时内安排了课程见习,效果十分显著,学生反应普遍觉得收获颇多,可以有效地在头脑中形成具体的概念。

4 结语

由于少学时《化工原理》课程的课时量少,教学对象的知识结构有别于化工专业学生,因此在该类教学中总存在着它自身的特点,承担少学时课程教学的教师有必要在分析了教学对象后,有针对性地进行课程教学,以使教学效果达到最佳。

参考文献

- [1]王志魁. 化工原理(第三版). 北京: 化学工业出版社, 2005.1-3.
- [2]李功祥, 陈兰英, 崔英德. 常用化工单元设备设计. 广州: 华南理工大学出版社, 2003.1-2.
- [31]王四海. 铝钛复合偶联剂及其在聚合物填充体系中的应用[J]. 塑料科技,1998,124(2): 39-42.
- [32]梁亮,廖列文,崔英德. 铝-铝有机金属络合物偶联剂的合成与应用[J]. 精细化工,1999,16(4): 49-52.
- [33]魏晓波. 硅烷/钛酸酯复配偶联剂对水镁石粉/LDPE 性能影响[J]. 塑料科技,2003,156(4): 1-4.
- [34]赵艳娜,张海平,陈均志. 新型铝-铝酸酯偶联剂在涂布胶料中的应用研究[J]. 纸和造纸,2005,1: 50-53.