

偶联剂在涂料及复合材料中的应用

何敏婷

(原化工部涂料工业研究设计院,兰州 730020)

摘要 以硅烷偶联剂为例,探讨了偶联剂的分子结构、物理化学性能及在涂料与复合材料中的应用。

关键词 偶联剂 涂料 复合材料

分类号 TQ630.49

1 前言

偶联剂因其分子构成中具有 2 个性能截然不同的化学反应基团,这 2 个反应基团分别和有机物、无机物发生化学作用,在界面间形成一种“桥梁”,使无机物、有机物二者能够通过“桥梁”紧密地结合在一起而得名。

偶联剂是新发展起来的一种新型复合材料用助剂。通常情况下,只需加入基料量的 1%~3% 就可使各种复合材料的物理、化学性能得到明显的改进或提高。所以,自 70 年代起,它就引起国内外科学工作者的重视。

偶联剂按其分子构成可分为:硅烷偶联剂、酞酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂和脂肪酸氯化铬络合物、含磷化合物等。

偶联剂的应用最初只限于增强塑料和玻璃钢;后来随着科学的不断发展,其应用领域亦不断扩大,现已扩展到涂料、橡胶制品、黏合剂、金属表面处理、颜料改性处理等领域里。其中硅烷型偶联剂因品种多、效果好而应用面宽广。

本文以硅烷型偶联剂为例,叙述了其分子构成和物理化学反应机理,并通过偶联剂在涂料和复合材料中的应用实例,说明偶联剂已逐步发展成为涂料和复合材料中的重要助剂。

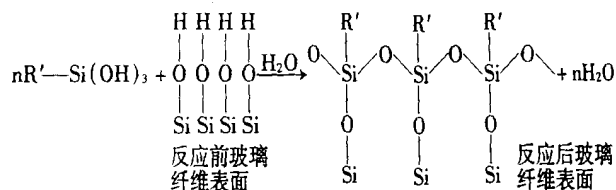
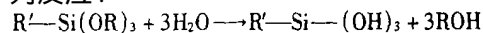
2 偶联剂在不同材料中的反应机理

硅烷偶联剂的分子结构中一般都带有 $R-Si-(OR)_3$ 的化学通式, R 代表亲有机的基团,可以是乙烯基、甲基丙烯氧基、烷基氨基、烷基硫醇基、烷基环氧基等; $Si-(OR)_3$ 代表亲无机的基团,基中 $(OR)_3$ 可以是烷氧基、乙酰氧基等,它们是可以水解的基团。

R 基团能够和有机物,如各类有机树脂、橡胶、塑料或黏合剂发生反应; (OR) 基团可以和无机物如玻璃纤维、陶瓷、无机粉末填料或金属底材表面相结合(化

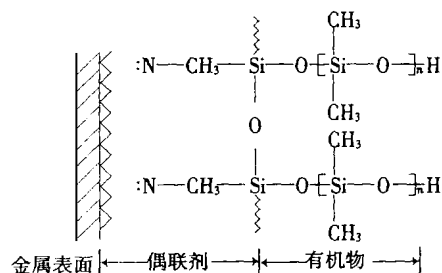
学的或物理的)。因此人们比喻偶联剂像“桥梁”一样把无机物、有机物二者紧密结合在一起,是有根据的。这种结合之所以是紧密的,推理其反应过程,认为是 $R-Si-(OR)_3$ 中的 OR 基通过水解缩合与无机物表面发生了化学作用,生成 $-SiR$ 向外的有机硅单分子层,以共价键的形式牢固地附着在无机物表面,形成一层连续的薄膜,从而改变了无机物表面原来的性质。

以玻璃纤维为例,硅烷偶联剂与其表面可发生下列反应:



据报道,硅烷偶联剂与金属表面的反应有 2 种解释,一种认为是硅醇 $-Si-OH$ 与金属表面的氧化物或水化物层起了反应;另一种认为是偶联剂上的 N 原子与金属表面发生了螯合作用,而 N 原子上的孤对电子和金属表面的自由电子产生静电作用,从而牢固地黏附在金属表面上。

偶联剂与金属表面可能发生的反应:



通常偶联剂中的有机基团与有机物之间的化学反应性是受有机官能团的化学反应活性规律支配的。表

1 提供了某些硅烷类偶联剂, 并根据其有机基团的化学反应活性规律, 归纳出其适用范围, 供参考。

表 1 国内一些硅烷类偶联剂简介

牌号	名称	结构式	适用范围
VN	甲基丙烯酸酐代铬盐		热固性: 聚酯、环氧、酚醛 热塑性: 聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈
A-150	乙烯基三氯硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	热固性: 聚酯树脂
A-172	乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSi} \sim (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	热固性: 聚酯、聚酰胺 热塑性: 聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯
A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	热固性: 环氧、酚醛、三聚氰胺 热塑性: PVC、尼龙、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸酯
KH-550	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	热固性: 环氧、酚醛、三聚氰胺 热塑性: PVC、尼龙、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸酯
KH-570	γ-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷		热固性: 聚酯、环氧 热塑性: 聚苯乙烯、聚乙烯、ABS、聚丙烯、聚甲基丙烯酸酯
NS	γ-(甲基丙烯酰氧基)甲基三乙氧基硅烷		硅橡胶、有机玻璃、聚酯
GC-2	N·N·双(β-羟乙基)-γ-胺基丙基三乙氧基硅烷	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	环氧
ND-42	苯胺基甲撑三乙氧基硅烷		环氧、酚醛、硅橡胶、聚氨酯、三聚氰胺甲醚
B-201	γ-(二乙基三胺)丙基三乙氧基硅烷	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	环氧、酚醛
	二乙基三胺甲基三乙氧基甲硅烷	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	环氧、酚醛

纤维及底材表面吸附的微量水分发生水解缩合反应; ND-42 分子中(结构式见表 1)叔胺上的活泼氢又可以和环氧有机硅树脂的环氧基交联固化, 这样就形成了前面所述的通过偶联剂将有机树脂、无机填料和底材三者之间紧密地结合起来, 从而赋予涂层低温固化性能和较好的耐烧蚀性能。与偶联剂比较, 其他胺类固化剂缺少的正是这些。

3.2 偶联剂对湿固化聚氨酯的改性及应用

将 $\text{R}-\text{Si}(\text{OR})_n$ 基团引入有机树脂, 设计合成硅烷偶联剂改性的湿固化聚氨酯树脂, 用该树脂作为锌粉底漆的基料, 可使涂膜获得优良的耐腐蚀性能。本院研究了用合成的偶联剂改性湿固化聚氨酯制备锌粉底漆, 与环氧聚酰胺锌粉底漆、正硅酸乙酯水解物锌粉底漆和未改性的湿固化聚醚聚氨酯锌粉底漆(锌质量分数均为 90%) 作对比, 进行加速耐盐水试验, 结果列入表 3、4。

由表 3、4 可知, 用硅烷偶联剂改性的湿固化聚氨酯制备的锌粉底漆优于用环氧 601-聚酰胺 300# 制备的锌粉底漆及未改性的湿固化聚醚聚氨酯锌粉底漆, 与正硅酸乙酯水解物锌粉底漆相

3 硅烷偶联剂在涂料中的应用

3.1 在隔热涂料中的应用

研究表明: 为了使隔热涂料达到既耐高温又能隔热的目的, 配方中往往要加入大量的无机填料和玻璃纤维, 其用量高达 50% (即颜基比 1) 以上, 如何使有机树脂与无机填料紧密结合, 达到最佳效果, 经试验, 在环氧改性有机硅树脂为基料的隔热涂料中, 加入硅烷偶联剂, 在其他条件不变时, 可降低涂料的固化温度, 提高涂层的耐烧蚀性能。

从表 2 中看到, 在耐高温隔热涂料中用 ND-42 偶联剂作固化剂时, 可以明显降低涂层的固化温度(可达到室温固化)。

依据偶联剂反应机理, 解释上述现象: ND-42 分子中的 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基在有机锡促进剂和微量水存在下, 常温即可发生自身缩合反应, 还可以和无机填料、玻璃

当。其良好的耐腐蚀性能, 证明了硅烷水解物的作用机理确实存在。

表 2 硅烷偶联剂对隔热涂料性能的影响

基料	填料	固化剂	固化条件	氧乙炔火焰 烧蚀率/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
环氧有机硅+有机锡促进剂	无机填料+玻璃纤维	二乙烯三胺	50~100℃	0.17
环氧有机硅+有机锡促进剂	无机填料+玻璃纤维	间苯二甲胺	120℃	0.15
环氧有机硅+有机锡促进剂	无机填料+玻璃纤维	ND-42	常温	0.14

3.3 偶联剂对漆膜附着力的影响

研究表明, 在聚氨酯漆、环氧漆中加入一定量的硅烷偶联剂, 可有效提高漆膜的附着力(以漆膜剥离强度表示)。表 5、6 给出了试验结果。

上述试验表明, 漆膜附着力(即漆膜剥离强度)一般随硅烷偶联剂添加量的增加而增强。A1120 比

专论与综述

A189 效果更明显,用量达涂料总质量的 0.1%即可得到最大附着力。添加偶联剂后,漆膜的水浸湿附着力虽比干燥时的初始附着力要低,但比未添加偶联剂的漆膜湿附着力要高得多。经干燥后,其附着力又能有很大的恢复,而不加者则恢复较小。再者,加入硅烷偶联剂后的漆膜耐潮湿环境、耐候性和防锈蚀性能都有较大提高。

表 3 锌粉底漆样板加速耐盐水试验结果(75±3)℃

基料树脂类型	膜厚/μm	10 d		20 d	
		10 d	20 d	10 d	20 d
硅烷偶联剂改性湿固化聚氨酯	52.0	少量泡、无锈	少量泡、界面锈点		
环氧 601-聚酰胺 300*	50.0	大量泡、局部有锈点			
正硅酸乙酯水解物	43.5	少量泡、无锈	少量泡、少量锈点		
湿固化聚醚聚氨酯	52.5	满板泡、无锈	满板泡、少量锈点		

表 4 交叉划线锌粉底漆样板加速耐盐水试验结果(75±3)℃

基料树脂类型	膜厚/μm	10 d		4 d	
		10 d	4 d	10 d	4 d
硅烷偶联剂改性湿固化聚氨酯	52.0	少量小泡、划线微透锈	无泡、划线无透迹		
环氧 601-聚酰胺 300*	49.5	满板泡、锈迹扩散 1~2 mm	大量泡、划线透锈		
正硅酸乙酯水解物	43.5	少量小泡、划线微锈	无泡、划线无锈迹		
湿固化聚醚聚氨酯	52.5	满板泡、锈迹扩散 1 mm	满板泡、无锈		

表 5 硅烷偶联剂的添加量对漆膜剥离强度的影响 MPa

硅烷偶联剂添加量/%	聚氨酯漆		环氧漆	
	A189	A1120	A189	A1120
0	30.7		31.5	
0.1	35.5	47.9	36.0	41.0
0.2	38.2	45.5	36.6	40.4
0.4	40.3	47.4	39.1	40.8
0.6	40.6	42.4	40.4	35.6
0.8	43.2	42.4	40.3	38.2
1.0	39.5	45.1	40.2	40.0

注: 1. A120 为美国 UC 公司产品牌号, 分子式: $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{H}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$;
2. A189 为美国 UC 公司产品牌号, 分子式 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ 。

3.4 偶联剂在石英等填料中的应用

石英具有优良的力学性能和电性能,同时又价廉易得,因此作为一种新型材料正在越来越多的高分子材料中应用。

用硅烷偶联剂处理的石英填充 PVC,其热变形温度比纯 PVC 有明显提高,当硅烷偶联剂的质量分数为 1.5%时效果最佳(见表 7)。

试验表明,随着石英填充量增加,热变形温度相应提高。从理论上可知,硅烷偶联剂在含硅成分多的填

料中使用效果较好,因石英的主要成分是 SiO_2 ,其颗粒表面有硅烷醇(SiOH)基团,它特别容易和双官能的硅烷偶联剂作用而赋予 SiO_2 以憎水性和有机官能性,从而使用偶联剂处理的石英填充的 PVC 材料的热变形温度得到较大提高。

表 6 含硅烷偶联剂漆膜剥离强度试验结果 MPa

硅烷偶联剂添加量/%	试验条件					
	对照组	水浸	水浸后干燥	潮湿环境(1000 h)	加速耐候	
聚氨酯漆	未加	23.9	12.1	11.3	17.6*	25.1
	0.4 A189	32.5	19.3	33.9	36.5	30.0
	0.2 A1120	44.0	17.4	25.5	23.8*	36.2
环氧漆	未加	31.1	15.8	19.1	29.7*	39.5
	0.6 A189	43.0	26.3	36.4	47.5	36.0
	0.1 A1120	30.0	31.9	35.7	36.6	44.8
0.2 A1120	35.7	25.4	35.5	40.9	39.1	

*:有些锈蚀。

表 7 硅烷偶联剂处理的石英填充 PVC 对热变形温度的影响 ℃

编号	石英填充量/%					
	0	10	20	30	40	50
1	80	87	89	92	93	94
2	80	85	88	91	93	95

国外学者提出,树脂与填料之间的浸润性对填充材料的力学性能有很大影响,如果填料被树脂完全浸润,在界面上填料物理吸附所产生的黏结强度比树脂本身的内聚力还大,但实际上由于填料与树脂表面性质的差异,以及表面吸附有气体和其他污染物,所以两者不可能完全浸润,这样导致黏合面减小和在界面上留下空隙。用偶联剂进行表面处理或将偶联剂添加于复合材料之中,在某种程度上增加了填料与树脂之间的浸润性,增加了黏合面,减少了界面上留下的空隙,从而改变了材料的某些性能,如提高抗冲击性能、尺寸稳定性和热稳定性等。

4 结语

偶联剂因其分子结构的特殊性而赋予其具有既和无机物反应又和有机物反应的双重性能,偶联剂也因此而得名。

硅烷类偶联剂添加到涂料或其他复合材料中,将有助于提高材料的某些物理化学性能,如抗烧蚀性能、抗锈蚀性能、热稳定性、尺寸稳定性等。

偶联剂由于其分子构成不同,适用性也不同,必须经过试验测试,才能获得最佳应用效果。

(收稿日期:1999-10-18)