

近年硅烷偶联剂在聚合物改性中的研究进展及应用

王雅珍¹ 张雪泽² 狄语韬²

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室, 齐齐哈尔 161006;

2. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 硅烷偶联剂的应用领域十分广泛, 综述了其结构特征以及作用机理, 着重介绍了硅烷偶联剂的研究进展以及在聚合物改性方面的应用, 展望了硅烷偶联剂未来的发展方向。

关键词 硅烷偶联剂, 结构特征, 聚合物改性

Research progress and application of silane coupling agent in polymer modification

Wang Yazhen¹ Zhang Xueze² Di Yutao²

(1. College of Materials Science and Engineering, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Polymeric Composite Materials, Qiqihar University, Qiqihar 161006;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract The application of silane coupling agent is very extensive. The structure and mechanism of silane coupling agent were reviewed. The research progress of silane coupling agent at present stage and its application in polymer modification were introduced. Finally, the future development direction of silane coupling agent was prospected.

Key words silane coupling agent, structure characteristic, polymer modification

硅烷偶联剂这类有机硅化合物的研发始于改善玻璃纤维增强树脂基复合材料性能。随着科学的发展, 硅烷偶联剂主要应用于有机聚合物复合材料的制备、金属材料保护、有机硅对高分子化合物改性和有机高分子/无机功能杂化材料的合成等四大领域, 硅烷偶联剂已经成为应用最广泛的一类偶联剂。

硅烷偶联剂之所以应用广泛, 是因为其具有特殊的分子结构, 其中既有能和无机材料(如玻璃, 金属等)结合的基团, 也有能和有机材料(如合成树脂等)结合的基团。一般而言, 硅烷偶联剂的通式可以用 $Y(CH_2)_nSiX_3$ 来表示, 在通式中, $n=0\sim3$; X 代表可水解的甲氧基、乙氧基、氯基等, 这些基团水解时可以生成硅醇 $[Si(OH)_3]$, 从而可以与无机物结合形成硅氧烷; Y 代表是乙烯基、氨基、环氧基和甲基丙烯酰等有机官能团, 这些基团通过与有机物质反应而结合。其中对 Y 基团的结构应该格外重视, 因为 Y 基团将直接决定硅烷偶联剂的应用效果。因此, 在选择硅烷偶联剂时, 一般要求 Y 基团能与

树脂相溶并能起偶联反应, 因为只有当 Y 基团和对应的基体树脂起反应时, 才能够增强有机胶粘剂的粘接强度。所以对不同的树脂, 必须选择带有相对应的 Y 基团的硅烷偶联剂^[1]。

硅烷偶联剂在进行反应时, 首先 X 基团水解形成硅醇, 再与无机材料表面的羟基发生反应, 进而形成氢键并缩合成 $-SiO-M$ 共价键(M 表示无机材料表面)。正是通过这样的偶联机理, 硅烷偶联剂可以让 2 种性能差异很大的材料界面偶联起来, 以提高复合材料的性能, 从而获得性能优异的新型复合材料。硅烷偶联剂广泛用于橡胶^[2]、玻璃^[3]、密封胶^[4]和金属防腐^[5]等领域, 且已成为材料工业中不可或缺的助剂。

1 硅烷偶联剂的研究现状

硅烷偶联剂是一种具有特殊结构的有机硅化合物。它既含有能与有机聚合物反应的碳官能团, 还具有与无机物料表面化学键合的硅官能团。正因为

基金项目:国家自然科学基金项目(21376127, U1162123); 国家自然科学基金青年科学基金项目(51103076); 齐齐哈尔大学研究生创新项目(YJSCX2015.019X, YJSCX2015-ZD05); 齐齐哈尔市科技厅面上项目(GYGG-201210)

作者简介:王雅珍(1961-), 女, 博士, 教授, 研究方向为高分子材料。

具有特殊的分子结构,有机-无机物质通过它可以经化学方法或物理方法偶联于一体。因此,可以将他们运用于有机聚合物复合材料的制备和应用中,从而制备出性能优良的复合材料。

1.1 新型硅烷偶联剂的合成

随着复合材料的不断发展,人们对硅烷偶联剂的性能提出了更高的要求,为了满足新的需求,研究者们制备了新产物。史鑫宇等^[6]以 γ -((2,3-环氧丙氧基)丙基)三甲氧基硅烷(KH560)和硫氰酸钾为原料,以氟硼酸-硅胶复合材料($\text{HFB}_4\text{-SiO}_2$)为催化剂在冰盐浴中反应制备出一种具有良好金属相容性的新型环硫硅烷偶联剂 γ -((2,3-环硫丙氧基)丙基)三甲氧基硅烷(TPTO)。张余宝^[7]以苯酐、降冰片烯单酐、联苯二酐、烯丙基胺和三乙氧基硅烷为原料,制备出含酰亚胺环的新型硅烷偶联剂。由于产物结构中具有酰亚胺环,保证了此硅烷偶联剂在高温下仍具有良好的热稳定性。Yang 等^[8]以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)和二苯基次氯化氯为原料,制备出具有低氧化态磷元素的 N-二苯基磷酰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷(P-APTES)。

马立群等^[9-10]采用过氧化氢叔丁醇和 3-氯丙基三甲氧基硅烷为原料,并用三氯化铁为催化剂在甲苯溶剂中制备出 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷。还讨论了这种新型硅烷偶联剂作为引发剂时的分解热力学和分解动力学,并研究了其在改性纳米二氧化钛(TiO_2)上的应用和引发聚合反应。测试结果表明,这种硅烷偶联剂既具有偶联剂的功能,又具有引发剂的功能。

1.2 以硅烷偶联剂为原料制备聚合物

向美苏等^[11]采用溶胶-凝胶法,以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和 KH560 混合物为前驱体,制备了甲基三甲氧基硅烷- γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷复合超疏水涂层(MTMS-KH560)。产物经过接触角测试,结果表明接触角达到了 153° 。龙沁等^[12]以谷氨酸与硅烷偶联剂 KH-792 为原料,制备出一种含酰胺基的硅烷偶联剂。这种硅烷偶联剂在与无机材料发生化学反应时,将氨基酸键合于无机材料表面,从而达到对无机材料的改性。刘波等^[13]以 KH560、八甲基环四硅氧烷(D4)和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)为原料,再加入十二烷基苯磺酸(DBSA)阴离子乳化剂和烷基苯酚聚氧乙烯醚(OP-10)非离子乳化剂,采用乳液聚合反应制得性能良好的改性聚硅氧烷乳液。

2 硅烷偶联剂在聚合物改性领域的应用

近年来,橡胶工业与合成树脂工业等领域的迅速发展,使人们对聚合物的性能提出了更多的诉求。由于硅烷偶联剂本身独特的结构,使研究者们常常把它当做无机物与有机物之间的“桥梁”,从而实现了对聚合物的改性。

2.1 改性无机纳米粒子用于改善高聚物性能的研究

科研人员希望通过向聚合物中添加纳米无机物质,进而来制备性能优良的复合材料。但纳米无机物质却不能很好的分散在聚合物基质中,为了解决这个问题,科研人员便对无机纳米粒子的改性方法进行研究。肖月等^[14]分别采用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)和 KH-502 改性纳米二氧化硅(SiO_2)颗粒,再将改性后的纳米 SiO_2 与聚甲基丙烯酸甲酯混合,制得 SiO_2 /聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料。研究表明,所得复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和硬度明显提高。张斐等^[15-16]先采用 KH-570 改性空心 SiO_2 纳米球,之后再再用改性后的空心 SiO_2 纳米球与有机物复合制备出改性纯丙乳液。经紫外测试分析,与纯丙乳液相比,改性后的纯丙乳液对紫外光的吸收作用明显加强。

朱子沛等^[17]先用硅烷偶联剂(2-氰乙基)三乙氧基硅烷对纳米氧化铝(Al_2O_3)粒子表面进行有机化处理,再将改性后的 Al_2O_3 粒子与聚偏氟乙烯(PVDF)混合制备出 Al_2O_3 /PVDF 杂化膜。由于改性纳米 Al_2O_3 的加入,所得杂化膜的孔隙率升高,从而提高了 PVDF 膜的亲水性。杨伟柯等^[18]采用 KH-570 对纳米氧化亚铜(Cu_2O)表面进行有机化处理。研究表明,改性后的纳米 Cu_2O 在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中的分散效果明显增强。

赵阳等^[19]先采用 KH560 对钛酸铜钙(CCTO)表面进行处理,制得改性后的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷-钛酸铜钙复合材料(Si-CCTO),再将 Si-CCTO 与酚醛树脂(PF)复合制得酚醛树脂/ γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷-钛酸铜钙复合材料(PF/Si-CCTO),所得复合材料的介电性能明显提高。Salarizadeh 等^[20]用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为质子交换膜的新型增强填料对钛酸铁(Fe_2TiO_5)纳米颗粒(IT)进行改性。与未改性的原始膜相比,经 APTES 改性后的纳米复合膜表现出更高的质子传导性。桑亚非等^[21]首先用混酸体

系(浓硫酸与浓硝酸的体积配合比为 3:1)对碳纳米管进行氧化处理,再利用十二烷基三甲氧基硅烷(KH-304)对氧化处理后的碳纳米管进行表面改性。改性后的碳纳米管在有机溶剂中的分散性得到明显改善。Cheng 等^[22]采用硅烷偶联剂 KH-570 对氮化钛(TiN)纳米颗粒进行接枝改性,提高了其在乙酸乙酯中的分散性。

2.2 改性无机物改善高聚物的性能研究

在橡胶工业生产中,为了节省成本,同时给予聚合物特定的性能,科研人员通常会把性能独特的无机材料填充到橡胶中,制备出各种复合材料。吕灏等^[23]先用 7-巯丙基三乙氧基硅烷对绢云母表面改性,再采用改性后的绢云母填充丁苯橡胶(SBR),制备绢云母/SBR 复合材料。经测试,改性后的绢云母在橡胶基体中的分散性得到明显提高。同样是为了改善橡胶的性能,杜高翔等^[24]采用硅烷偶联剂 KH570 对硅藻土颗粒表面进行有机化处理,再把改性后的硅藻土填充在天然胶橡/SBR 中。经测试,改性后复合材料的撕裂强度、抗拉强度和定伸应力等性能都有明显提高。

为了提高石灰石氧化物(GO)在聚苯并恶嗪(PBZ)树脂中的分散性,Xu 等^[25]采用硅烷偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)对 GO 表面进行改性,从而提高 GO 和 PBZ 树脂之间的分散性和桥接作用,增强了树脂的耐热性和机械性能。同样是为了改善无机物在有机物中的分散性,Zhu 等^[26]采用乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)通过干法对硫酸氢镁(MHSH)晶须表面进行有机化处理。改性后的 MHSH 晶须表面从亲水性转变为疏水性,同时 MHSH 晶须在有机物中的分散性和相容性明显提高。

王念贻^[27]采用 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(A-174)对氢氧化镁[Mg(OH)₂]进行有机化处理;再采用改性后的产物与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)树脂混炼,制得 MH/EVA 复合材料。研究表明,制得的复合材料的断裂伸长率和拉伸强度等性能都有明显提升。魏强等^[28]先用硅烷偶联剂 KH550 改性低分子量酚醛树脂(PF),再采用改性后的产物通过真空浸渍的方式制备层压板。经测试,通过此方式获得的绝缘层压板的相对介电常数和介电损耗因数都低于普通 PF 树脂,同时电阻率高于普通 PF 树脂,进而提高了其绝缘性能。俞振海等^[29]采用自身带有亲水基团的硅烷偶联剂对 Mg(OH)₂ 表面进行有机化处理,再采用改性后的

产物与聚丙烯(PP)混合,从而制得 Mg(OH)₂/PP 复合材料。研究结果表明,由于硅烷偶联剂的加入,所得复合材料的力学性能和冲击强度都有明显提高。

3 总结与展望

总之,与有机化合物一样,硅烷偶联剂这类具有碳官能团的有机硅化合物通过碳官能团的反应,可以衍生出新的有机硅化合物和更多功能的产品。随着科学科技的不断发展,这类化学结构的硅烷偶联剂用途还会不断拓展,其需求也会与日俱增。毫无疑问,随着市场竞争或环境保护要求提高,人们都希望能进一步改进硅烷偶联剂的合成方法,提高合成效率,减少副产物,以便降低生产成本,争取零排放或无污染排放,使硅烷偶联剂生产绿色化。这既是社会发展的需要,也是有机硅产业进一步发展的必由之路。

参考文献

- [1] 李宝智.硅烷偶联剂用于硅微粉表面改性的机理及应用[C].桂林:国家建筑材料工业技术情报研究所,2014.
- [2] 柳力刘,朝晖,向宇,等.偶联表面改性橡胶沥青性能及其机理研究[J].建筑材料学报,2017,20(1):150-155.
- [3] 孙鹏,金涛,田帅,等.硅烷偶联剂改性玻璃纤维增强 PA6 研究[J].化工新型材料,2016,44(1):205-207.
- [4] 冯巧,郭晨婷,丁伟娜,等.硅烷偶联剂改性建筑硅酮密封胶的研究[J].中国胶粘剂,2015,24(7):26-30.
- [5] 裴秀君.有机硅氧烷的研制及其在防腐涂料中的应用[D].济南:济南大学,2012.
- [6] 史鑫宇,葛明,闫宁,等.新型环硫硅烷偶联剂的合成及其对纤维界面性能的影响[J].现代化工,2014,34(5):103-107.
- [7] 张余宝.耐高温硅烷偶联剂的合成及硅烷偶联剂预处理铜箔的研究[D].南昌:南昌大学,2011.
- [8] Yang W, Zhang Y R, Yuen C Y, et al. Synthesis of phosphorus-containing silane coupling agent for surface modification of glass fibers: effective reinforcement and flame retardancy in poly(1,4-butylene terephthalate) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 257-267.
- [9] 马立群,何子健,孙兆洋,等. γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷的制备及表征[J].化工进展,2015,34(12):4320-4323.
- [10] Ma L, Dong S, He Z, et al. Synthesis, thermodynamic analysis and application of novel (3-(tert-butylperoxy)propyl) trimethoxysilane [J]. Rsc Advances, 2016(101): 98761-98767.
- [11] 向美苏,李非,张延宗.溶胶-凝胶法制备甲基三甲氧基硅烷- γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷复合超疏水涂层[J].涂料工业,2017,47(1):1-5.

(下转第 12 页)