

硅烷偶联剂在涂料与涂装中的应用进展

乔红斌, 余金阳, 古绪鹏, 杨建国
(安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 综述了硅烷偶联剂的主要类型、结构特征与作用机理及硅烷偶联剂在涂料制备中纳米颗粒改性与涂料功能改进的研究进展; 在涂装前处理中经硅烷溶液封闭的氧化或磷化工件抗蚀性提高, 避免铬酸盐钝化而带来的涂层附着力较差和环境污染问题; 讨论了硅烷偶联剂的发展方向。

关键词: 硅烷; 偶联剂; 涂料; 抗蚀性; 附着力

中图分类号: TQ630.4 文献标识码: A

Development of Silane Coupling Agents in Coatings and their Applications

QIAO Hong-bin, SHE Jin-yang, GU Xu-peng, YANG Jian-guo
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The sorts of silane coupling agents and their coupling mechanisms are described in this paper. The application of silane coupling agents to the modification of the nanometer particles and to the functional improvement of the coatings are discussed in detail. Corrosion resistance and adhesive force to the coating of the works could be increased sharply by seal treatment in the solution of the silane coupling agent. The development tendency of coupling agents is also discussed.

Key words: Silane; coupling agent; coating; corrosion resistance; adhesive force

偶联剂通常在添加基料量的 1%~3%即可使复合材料的物理化学性能得到明显改善^[1]。偶联剂按其分子构成大致可分为: 硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类、锆类、铝锆类、脂肪酸氯化铬配合物和含磷化合物等^[2]。硅烷偶联剂(SCA)是一类具有特殊结构的低分子有机硅化合物, 研究最早且应用较多, 它不仅可提高涂料的力学性能, 还可改善其电性能、耐热性、耐水性和耐候性等, 同时在涂装前处理中的应用也受到关注。文中综述了 SCA 在涂料与涂装中的应用进展。

1 硅烷偶联剂的结构类型与偶联机理

1.1 硅烷偶联剂的结构类型

SCA 分子结构为 $R'Si(OR)_3$, R' 为不能水解的反应性亲有机基团, 为乙烯基、甲基丙烯酸酯基、烷基氨基、烷基硫醇基、烷基环氧基等; $Si(OR)_3$ 为亲无机基团, 其中 $(OR)_3$ 为卤素、烷氧基、酰氧基等可以水解的基团。常用 SCA 品种、结构特性及其适用的树脂见表 1^[2]。SCA 用量通常为树脂(有时也按填料)用量的 1.5%以下, 也可参照以下公式进行计算:

$$W_c = WS_1/S_2$$

W 为填料用量, g; S_1 为填料表面积, m^2/g ; S_2 为硅烷最小覆盖面积, m^2/g 。

收稿日期: 2008-04-09

基金项目: 安徽省教育厅资助项目(KJ2007B309ZC)

作者简介: 乔红斌(1973-), 男, 江苏泰州人, 副教授, 博士, 主要从事高分子固体润滑膜与高分子自润滑材料及表面处理研究。

表1 常用硅烷偶联剂物理特性

牌号	化学名称	沸点 /	覆盖面积 (m ² /g)	适用树脂
A143	- 氯丙基三甲氧基硅烷	199	394	环氧、PA
A150	乙烯基三氯硅烷	91	485	聚乙烯、聚酯、聚苯乙烯
A151	乙烯基三乙氧基硅烷	161	411	聚烯烃、丙烯酸树脂、聚酯、聚氯乙烯、PTFE
A171	乙烯基三甲氧基硅烷	123	526	聚烯烃、聚酯
A172	乙烯基三 - 甲氧基乙氧基) 硅烷	285	279	聚酯、环氧、聚烯烃、PTFE
A174(KH570)	(甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷	225	316	过氯乙烯、丙烯酸、聚烯烃
A186	(3,4 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷	310	318	环氧、酚醛、聚酯、PA
A187(KH560)	- 缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷	290	332	环氧、聚氨酯、聚丙烯
A1100(KH550)	- 氯丙基三乙氧基硅烷	217	354	环氧、酚醛
A1120	(乙二胺基) 丙基三甲氧基硅烷	259	353	环氧、聚烯烃、蜜胺、PA

1.2 硅烷偶联剂的偶联机理

R' 基团能够和各类有机树脂、橡胶、塑料或黏合剂发生反应; (OR)基团可以和玻璃纤维、陶瓷、无机粉末或金属底材表面相结合。在无机物和有机物的界面之间架起“分子桥”，把两种性质悬殊的材料紧密结合起来。其反应过程是 R'Si(OR)₃ 中的 -OR 基通过水解缩合两步过程与无机物表面发生化学作用，生成 -SR' 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，形成一层连续薄膜，从而改变无机物表面性质，增加附着力并改善材料性能^[3]。对于 - 氯丙基三乙氧基硅烷处理的石英 XRD 分析表明，硅烷的吸附形式满足 Langmuir 吸附等温式，即以单层吸附为主，经过偶联处理后对于水的润湿性下降^[4]。

缩合过程既包括水解硅烷分子间的缩合也包括硅烷分子与物质表面吸附物质之间缩合形成化学吸附，如图 1 所示^[5]。SCA 在有机材料和无机材料之间可能存在着化学键、氢键以及色散力等作用，既可用于颜料 / 填料与树脂之间偶联，也可用于在涂装前处理中涂料与涂饰工件之间偶联，在涂料制备与涂装中具有重要的应用。

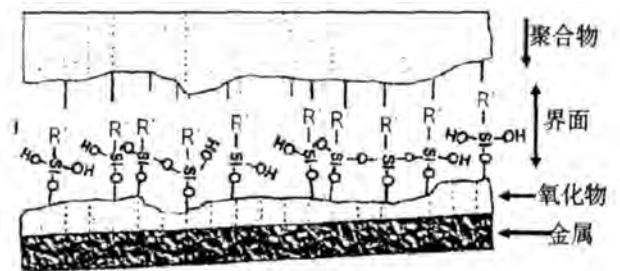


图1 硅烷偶联剂作用机理示意图

2 硅烷偶联剂在涂料制备中的应用

SCA 在涂料中的作用有: (1)改进湿润接合力, 增强抗盐雾腐蚀性能; (2)提高涂膜的凝集强度, 改进抗起泡性; (3)减少颜料的分散时间并减少凝集, 改进颜料的悬浮性并减少沉淀。按其作用效果大致可分为用于纳米颗粒的改性与其它功能性涂料的改性。

2.1 涂料填充纳米颗粒的表面改性

纳米颗粒表面活性高, 存在大量可以化学键合的羟基, 易于发生化学反应。对比使用巯基硅烷、乙烯基硅烷和氨基 SCA 对纳米 SiO₂ 进行表面处理, 经前两者处理后的纳米 SiO₂ 疏水性比氨基 SCA 处理的效果好, 粒子之间的团聚明显减弱^[6]。当纳米 SiO₂ 采用具有非极性有机官能团的 SCA 改性时, 其表面具有较好的疏水性, 能够较好地被涂料浸润, 还可改善其在涂料中悬浮性、触变性、防腐性及粉末物料流动性等。KH570 改性纳米 TiO₂ 时与其表面发生化学偶联反应形成偶联剂包覆, 改性后的纳米 TiO₂ 分散性能良好, 原位合成的纳米 TiO₂/ 苯丙乳液体系具有以纳米 TiO₂ 粒子为核, 以聚合物为壳的核壳结构, 乳液涂膜明显优于非纳米苯丙乳液, 且具有较好的抑菌作用^[7]。经过 - 氯丙基三乙氧基硅烷处理的金红石型纳米 TiO₂ 颗粒在表面官能团数 NR 为 6.2 个 /nm² 时, 抑制 TiO₂ 的 25% 光催化活性, 可保持其 80% 紫外屏蔽能力^[8]。

纳米颗粒表面接枝聚合可采用 SCA 处理以引入反应基团 R'。首先将具有活性端基的化合物通过化学键合作用接枝到纳米 SiO₂ 表面的活性点上, 然后高活性聚合物单体在引发剂作用下在粒子表面聚合制得接枝聚合的纳米粒子。如二甲基硅油处理 Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 CaCO₃ 表面, 然后加热固化, 在无机粒子表面形成不溶的

聚 二甲硅氧烷) 涂层^[9]。Tsubokawa 等^[10]以 - 氨基三乙氧基硅烷和 N- 苯基 - - 氨基三乙氧基硅烷处理纳米 SiO_2 , 在其表面引入氨基后, 分别与聚(异丁基乙烯醚)、聚(2- 甲基 - 2- 噁唑啉)活性聚合物反应, 制得相对分子量可控粒径分布窄的聚合物层包覆的改性纳米粒子。纳米 CaCO_3 表面引入带有双键的 SCAA174, 在水溶液中氮气保护下由 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发 MMA 聚合, 可在纳米 CaCO_3 表面接枝 PMMA, 偶联剂的有机小分子在聚合前起到类似乳化的作用^[11]。

2.2 硅烷偶联剂在功能涂料中的应用

SCA 在功能涂料中的应用也日益广泛。纳米 SiO_2 经过 KH570 处理制备的紫外光固化涂料中的分散性与涂膜硬度均明显提高^[12]; 纳米 TiO_2 经过 KH550 处理后能够较好地分散于甲苯溶剂, 满足纳米隔热涂料的制备需求^[13]。在无溶剂的条件下, 通过扩链法和合成法制得了不同浓度的 KH550 改性的水性聚氨酯乳液, 配以分散剂、防霉剂、消泡剂等其它助剂制成水性聚氨酯木器涂料, 具有优良的力学性能、耐水性和粘附力等^[14]。

采用 2.5% 的 KH550 分别对炭黑和醇酸进行处理后再混合, 所得炭黑 - 醇酸导电涂料成膜性较好、导电性较优, 涂层表面电阻达到最低值 $43 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[15]。KH550 在 0.5% ~ 3.0% 相对较大范围内, 铜粉 / 环氧涂层的表面电阻率较低, 为 $0.05 \sim 0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 初始导电性亦较好, 但其防氧化作用稍差^[16]。林硕等^[17,18]研究表明, 当 KH550 为铜粉含量的 3%(质量分数)时达到最佳值, 将 KH550 直接加入到搅拌均匀的涂料中比采用偶联剂预处理的效果优。在偶联剂尚未与铜粉完全作用前将涂料涂刷, 偶联剂会在铜粒子链的表面形成保护膜, 既可阻止铜粒子氧化又不影响其导电性; 而预处理可能由于粒子包覆层过厚, 粒子间距超过电子发射和隧道效应的临界值, 影响涂层导电性。 SiO_2 经过 KH550 接枝之后再原位聚合聚吡咯, 能使其导电性提高 10^3 倍^[19]。

在岩体表面涂一层 SCA/ 树脂涂料, 可阻止岩体和外界的水分交换, 防止软岩水化膨胀或崩解, 提高软岩工程强度^[20]。A175, A189, A1120 以及其他新型 SCA 还可应用于双酚 A 缩水甘油甲基丙烯酸酯的紫外光固化作牙齿封闭与修补涂料^[21]; 如 A186, A187 类含环氧基的 SCA 可用作含羧基的水性涂料固化剂。

3 硅烷偶联剂在涂装中的应用

利用 SCA 的特殊结构, 采用分子架桥的形式, 在化学转化膜表面生成含硅醇基的有机钝化膜, 同样可以提高工件的抗蚀性和涂层的附着力。

3.1 硅烷偶联剂对发黑工件的钝化处理

采用 2% 的 SCA 代替皂化对发黑工件常温钝化 90~120 s, 工件耐蚀性提高近 100%, 涂层附着力达到 0 级。当发黑后的工件浸入 SCA 封闭液时, SCA 进入发黑膜的骨架空隙处发生水解反应生成硅醇基, 同时一部分有机官能团又于空隙处与涂层有机物结合; SCA 各分子之间的硅醇基相互缩合, 齐聚形成网状结构膜覆盖于发黑膜表面, 该疏水性的紧密结构提高了工件耐蚀性^[22]。

3.2 硅烷偶联剂对磷化工件的钝化处理

作者采用 1%~2% 的 KH550 溶液处理铁锈转化与磷化处理后的中碳钢, 可提高其抗蚀性能, 如表 2 所示。工件耐蚀性能随硅烷溶液处理后老化时间延长而延长, 常温静置约 18 h 后达到最佳性能, 同时工件表面对水的接触角也开始达到最大值。

表 2 KH550 溶液处理转化膜耐硫酸铜溶液点滴试验结果

试 样	耐硫酸铜溶液点滴时间 /s	
	经硅烷溶液处理	经硅烷溶液处理
经过铁锈转化液处理	30	65
经锌系磷化处理	125	180

4 结 语

SCA 在涂料与涂装应用中的发展方向为选择与反应制备具有不同活性的基团, 发挥其在涂料与涂装的功能。使其在涂料制备中具有良好的润湿分散功能与防沉性, 提高无机颜填料在有机基料中的分散性, 提高贮存稳定性; 增加涂料的着色强度和反射能力, 提高漆膜光泽并增加遮盖力。在涂装中提高漆膜对各种基材的附着力, 改善耐摩擦性, 提高耐冲击性, 增加柔韧性。

参考文献:

- [1]肖卫东,何培新,张刚升,等.电子电器用胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2004:54-58.
- [2]张开.高分子界面科学[M].北京:中国石化出版社,1997:224-225.
- [3]Malik R, Wnek G. Silane coupling agents on silica and fiberglass as studied by electron spin resonance[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1992, 67: 13-14.
- [4]Kowalczyk D, Slomkowski S, Chehimi M M, et al. Adsorption of aminopropyltriethoxy silane on quartz: an XPS and contact angle measurements study[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1996, 16(4): 227-232.
- [5]曾凡辉,姜其斌,陈宪宏.硅烷偶联剂WD-60在环氧防腐涂料中的应用[J].*涂料工业*, 2007, 37(1): 27-28, 32.
- [6]Jesionowski T, Krystafkiewicz A. Influence of Silane Coupling Agents on Surface Properties of Precipitated Silica[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 172(1/2): 18-32.
- [7]邵谦,王成国,朱云峰,等.用于合成纳米苯丙乳液的纳米TiO₂表面改性及表征[J].*功能材料*, 2006, 37(4): 642-645.
- [8]Ukaji E, Furusawa T, Sato M, et al. The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photocatalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter[J]. *Applied Surface Science*. (2007), doi:10.1016/j.apsusc.2007.06.061
- [9]刘文芳,于建,郭朝霞.交联型聚合物/无机粒子复合型纳米球的制备[C]//*高分子材料科学与工程研讨会论文集*, 2004: 257-258.
- [10]Tsubokawa N, Yoshikawa S. Grafting of Polymers with Controlled Molecular Weight onto Ultrafine Silica Surface[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1995, 33 (3): 581-586.
- [11]徐守芳,李春忠,陈雪花.纳米碳酸钙表面PMMA接枝聚合改性的研究[C]//*高分子材料科学与工程研讨会论文集*.2004: 265-270.
- [12]王宏新,杨绪杰,刘孝恒,等.纳米二氧化硅改性紫外光固化涂料研究[J].*南京理工大学学报*, 2005, 29(3): 323-325.
- [13]胡群义,张明星.纳米隔热涂料用纳米TiO₂的表面改性研究[J].*能源环境保护*, 2006, 20(6): 17-19.
- [14]侯孟华,刘伟区,姚海松,等.偶联剂改性水性聚氨酯木器涂料[J].*涂料工业*, 2005, 35(12): 11-13.
- [15]黄鹏波,杜仕国,闫军,等.偶联剂对炭黑导电涂料导电性能的影响[J].*化工新型材料*, 2005, 33(1): 49-51.
- [16]施冬梅,鲁彦玲,杜仕国.偶联剂对铜-环氧电磁屏蔽导电涂料的影响[J].*中国涂料*, 2005, 20(6): 16-18.
- [17]林硕,吴年强,李志章.铜系复合涂料导电稳定性的研究[J].*功能材料*, 1999,30 (3): 288-289.
- [18]林硕,吴年强,李志章.偶联剂对铜系复合涂料导电稳定性的影响[J].*复合材料学报*, 1999, 16(4): 44-49.
- [19]Perruchot C, Chehimi M M, Delamar M, et al. The role of a silane coupling agent in the preparation of novel hybrid polypyrrole-silica particles[J]. *Synthetic Metals*, 1999 (102): 1194-1197.
- [20]杨兵乾,赵鸣,阎卫军.硅烷偶联剂树脂作软岩防崩解涂料的研究[J].*山西化工*, 2006(2): 44-47.
- [21]Jukka P M, Lippo V L, Pekka K V. The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium[J]. *dental materials*, 2007(23): 1173-1180.
- [22]周学梅,张焰.硅烷偶联剂在涂装前处理中的应用[J].*表面技术*, 2005, 34(1): 66-68.