

# 硅烷偶联剂在硅酸盐矿物粉体表面改性中的应用

李宝智

(包头瑞智表面改性剂厂,包头 014010)

**摘要** 硅酸盐矿物粉体的表面改性,一定要以表面改性的机理为依据,认真了解表面改性剂的结构与性质,同时考虑下游有机高分子制品的基材、主体配方及技术要求,经综合考虑选择合理的改性剂。在此基础上确定表面改性工艺,并根据表面改性的机理和工艺要求选择和配套表面改性设备。本文主要阐述了硅烷偶联剂的结构、性质、作用机理及选择的原则;还对表面改性的工艺及改性设备的确定与选择,进行了较详细的介绍。

**关键词** 硅酸盐矿物粉体 表面改性 硅烷偶联剂 工艺 设备

我国非金属矿粉体的加工技术已快步发展,在塑料、橡胶、涂料等高分子制品行业都得到了广泛的应用。一般是作为填充剂加入,但填充量过大,对产品的功能性没有提高。这主要是由于非金属矿粉体与有机高分子材料基质的界面性质不同,造成它在有机高分子材料中的分散、交联及功能性差等问题,使产品的力学性能有所下降。由此可见,非金属矿粉体的填充量不能过大,硅酸盐矿物粉体也是如此。为改变这种状况,向功能型要求发展,就应对非金属矿粉体进行表面改性。改变粉体的表面性质,提高其分散性,改善它与有机高分子材料的交联性,增强制品的物理力学性能;增加填充量,又可降低成本,提高产品的附加值。

近年来,改性硅酸盐矿物粉体产量不断增加,而且新的表面改性设备也在增加。但用硅烷偶联剂改性出的产品,还达不到较理想的效果。这主要是由于对硅烷偶联剂的结构、性质及与非金属矿粉体间的作用机理了解得不十分清楚,使得在使用过程中和在设计、制造表面改性设备过程中,没有完全遵循表面改性反应机理及工艺要求等;在选择和使用硅烷偶联剂时,没有考虑上下游产品与偶联剂反应的协调和匹配问题。所以,要使用好硅烷偶联剂,就要对其结构、性质及与硅酸盐矿物粉体作用的机理等进行研究,这样才能正确地选择和使用好硅烷偶联剂,设计和制造出工艺合理的表面改性设备。

## 1 硅烷偶联剂的结构与性质

硅烷偶联剂是一类分子同时含有两种不同化学性质基团的特殊结构的有机硅化合物,它们可用以下通式表示:Y-R-SiX<sub>3</sub>。式中:Y-R为非水解基团,X<sub>3</sub>为可水解基团。Y是可和有机化合物起反应的基团(如乙烯基、氨基、环氧基、叠氮基等);R是短链亚烷基(也称短链烷撑基),通过它把Y与Si原子连

接起来;X是可进行水解反应并生成Si-OH的基团,一般的硅烷偶联剂含有三个可水解的基团。

Y与X是两类反应特性不同的活性基团。Y中所带的基团很容易和有机聚合物中的官能团反应,从而可使硅烷偶联剂与有机高分子基料连接。当X活性基团水解时,使Si-X能化为Si-OH,而Si-OH与被处理的非金属矿粉体表面的OH形成氢键,同时进行加热,产生缩合脱水反应,形成价键结合。由此通过硅烷偶联剂,在非金属矿粉体材料与有机高分子材料之间产生一种良好的界面结合,使两者可紧密地结合到一起。

在硅烷偶联剂这两类互异的基团中,以Y基团最为重要,它对有机高分子制品的性能影响很大,起决定偶联剂性能的作用。只有当Y基团能和对应的有机高分子材料起很好的反应效果,才能使其基材的性能得到提高。一般要求Y基团要与有机高分子材料能很好地相溶,并能起到偶联的作用。所以,对不同的有机高分子材料,应考虑选择适当的Y基团硅烷偶联剂。

## 2 硅烷偶联剂与硅酸盐矿物粉体的作用机理

近年来,利用硅烷偶联剂可水解基团的反应特性,使非交联的有机高分子材料实现了交联固化或改性,并可通过对某些材料引入特定功能性的基团,达到改变某些性能的目的,使其应用面更加广泛。然而硅烷偶联剂比较成熟的作用机理,是化学键结合理论。此理论认为:硅烷偶联剂中含有两类不同的化学官能团,它的一端能与无机材料OH反应,形成氢键,并在一定的条件下缩合、脱水 and 固化,形成共价键;另一端又能与有机高分子材料结合,从而使有机高分子材料-硅烷偶联剂-无机材料之间产生一种良好的界面结合,将两种性质差异较大的材料牢固地结合在一起。

硅烷偶联剂与硅酸盐粉体的反应过程,如图1所示。该反应过程分为四步,第一步是硅烷偶联剂中与Si相连的3个水解基团与水反应,生成硅醇;第二步是硅醇之间脱水,缩合成Si-OH的低聚硅氧烷;第三步是低聚硅氧烷的Si-OH与硅酸盐粉体表面上的OH反应,形成氢键;第四步是在加热的过程中产生缩合、脱水及固化反应,达到与硅酸盐矿物粉体形成牢固的共价键结合。剩下的两个Si-OH或者与其它硅烷偶联剂中的Si-OH缩合,或者保持游离状态。

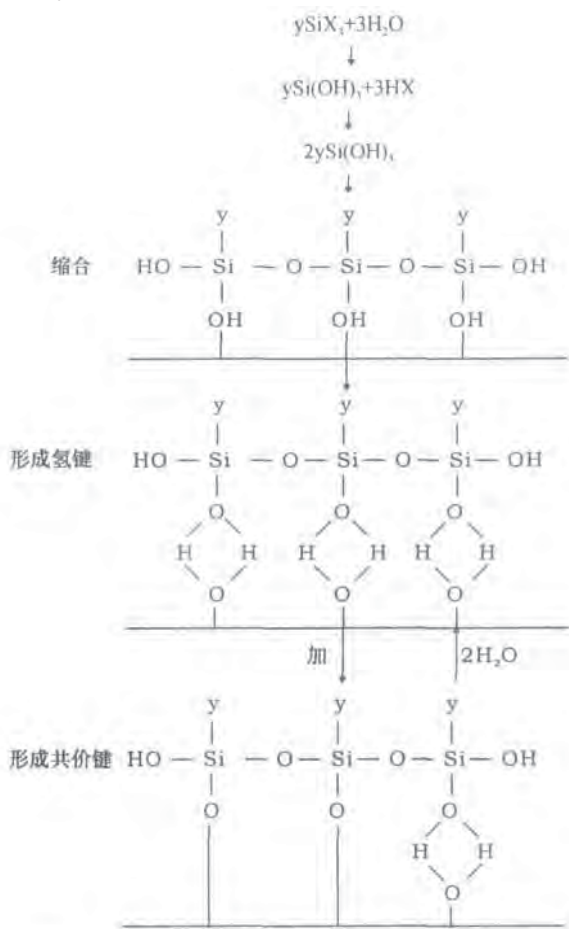


图1 硅烷偶联剂与硅酸盐矿物粉体的反应过程

### 3 硅烷偶联剂选择

非金属矿粉体的表面改性技术,是一门与应用技术密切相关的技术。从应用角度来说,具有很强的针对性。由于硅烷偶联剂的水解效果取决于Si-X,而与有机高分子材料的反应活性则取决于C-Y。因此,对不同的基材或处理的对象,选择合适的硅烷偶联剂至关重要。

由于硅酸盐粉体的表面改性主要是解决:一是非金属矿或硅酸盐矿物粉体的分散问题;二是粉体与有机高分子材料界面结合的问题;三是粉体表面改性后的功能化及专用化问题。而使用硅烷偶联剂,

基本上可以解决以上问题。但需要根据硅烷偶联剂的结构特性及它与硅酸盐粉体的作用机理,同时还应考虑下游有机高分子制品的基料性质、主体配方、工艺技术要求及硅酸盐粉体的物化性质,对其进行正确的和有针对性的选择。

硅烷偶联剂的种类有几十种,可分为:氨基、氯基、链烯基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯烷基、阳离子基、双官能团等。选择方法主要是通过试验预选,并应根据其结构、性质及与硅酸盐矿物粉体作用的机理进行选择,还需综合考虑下游产品基料的组成及对硅烷偶联剂反应的效果等。例如:一般情况下,不饱和聚酯多选用甲基丙烯酰氧基、链烯基硅烷偶联剂;环氧树脂多选用环氧基、氨基硅烷偶联剂;硫磺硫化的橡胶多选用巯烷基硅烷偶联剂等。

硅烷偶联剂的选择,还应考虑是否选择采用两种以上的偶联剂。在有些情况下,选择两种偶联剂是十分必要的,可以起到协同和多功能化的效果。如选择了两种以上的偶联剂,还应认真考虑哪一种偶联剂先加或后加的问题。

### 4 硅烷偶联剂在非金属矿粉体表面改性中的应用

硅烷偶联剂应用于硅酸盐类矿物粉体表面改性的效果,十分理想。即可将它的表面由亲水性转变为亲有机性,还可提高有机高分子材料对它的润湿性,并通过官能团使它与有机高分子材料实现牢固的共价键界面结合。但硅烷偶联剂的应用效果,与选用的种类、用量、水解情况、基材特性、有机高分子材料的应用场合、方法及条件等有关。

4.1 应用方法 硅烷偶联剂在硅酸盐矿物粉体表面改性中,首先要对它进行水解处理,配制成稀释溶液,以利于与粉体表面进行充分的接触。所用的溶剂为水、醇或水醇混合物,水解催化剂一般为乙酸。硅烷偶联剂水解反应所需要的最小水量,一般为10%~30%。另外,氨基、氯基、乙酰氧基、链烷基及苯基类硅烷,在水解时复配其它助剂,才能达到很好的效果。

例如:链烷基及苯基类硅烷,由于稳定性较差,不宜配成水溶液使用。氯基类硅烷及乙酰氧基硅烷在水解过程中,伴有较严重的缩合反应,也不适于配成水溶液或水醇溶液使用。所以,对水解性较差的硅烷偶联剂,需先加入其它助剂,然后再加入水或醇进行水解处理。在一定的条件下,可在硅偶联剂中加入一定量的非碳官能团的硅烷偶联剂,以提高产品的水解稳定性及经济效益。

硅烷偶联剂的用量,是根据粉体的比表面积所

占的反活性点(如 Si-OH)的数量以及硅烷偶联剂覆盖表面的单分子层、多分子层的厚度等决定的。一般硅酸盐类矿物粉体的 Si-OH 含量为 4~12 个 /  $\mu\text{m}^2$ , 1mol 的硅烷偶联剂可覆盖约 7500 $\text{m}^2$  的粉体表面积。由于硅烷偶联剂水解后,其自身也产生缩合反应,会影响到计算用量的准确性,所以要增加一定的加入量。硅烷偶联剂的用量计算关系是:粉体表面形成的单分子层覆盖所需硅烷偶联剂质量  $W(\text{g})$  与粉体比表面积  $S(\text{m}^2/\text{g})$  及其质量成正比,与 1g 硅烷偶联剂的覆盖面积  $WS(\text{m}^2/\text{g})$  成反比。计算公式为:硅烷偶联剂用量  $(\text{g}) = \text{粉体质量}(\text{g}) \times \text{粉体比表面积}(\text{m}^2/\text{g}) / \text{硅烷偶联剂覆盖面积}(\text{m}^2/\text{g})$ 。

一般情况下对  $D_{97}=10\mu\text{m}$  硅酸盐类矿物粉体使用硅烷偶联剂进行表面改性,加入量应在 0.5%~1.5%。

4.2 工艺的确定 表面改性工艺,应据所选用的硅烷偶联剂与硅酸盐矿物粉体反应的机理确定。如对硅酸盐矿物粉体进行表面改性时的工艺要求,应是:首先要将粉体进行动态加热,并且应加热到 100~110,此时以雾化法加入水解后的硅烷偶联剂或复合偶联剂。在硅烷偶联剂与高岭土反应过程中应保持一定的反应时间,因不同的反应时间其改性的效果不同(表 1)。这一加热反应过程是脱水、缩合与固化,以使硅烷偶联剂与硅酸盐矿物粉体形成稳定和牢固的共价键结合。经偶联剂改性的粉体,都会产生假团聚颗粒和缩合后产生的硬颗粒,给产品质量带来了很大的影响,所以一定要进行有效的分级,只有这样才能保证产品的质量。

表1 不同反应时间的活化率

时间/min	1	2	3	5
活化率/%	83.6	90.2	96.8	98.6

4.3 表面改性设备的选择 硅酸盐矿物粉体表面改性设备的选择,应据其表面改性机理所确定的加工工艺为基准,选择和配套无污染的表面改性设备。目前,国内的表面改性设备较多,但有些设备没有遵循硅酸盐矿物粉体表面改性的机理及工艺要求等制造,造成改性效果不好。因此,要对购置的改性设备进行改造和配套后,才能达到较好的效果。

根据硅酸盐粉体表面改性的机理及工艺等,在选择表面改性设备时应考虑满足以下几点要求:能将硅酸盐矿物粉体在动态状况下加热到 130,并在 90~130 之间能够保温,加热和保温时间能

自动控制。要有排气装置,可将表面改性前后脱除的水以蒸气的方式排出,使硅烷偶联剂与粉体产生缩合反应,达到形成共价键的效果。硅酸盐矿物粉体在表面改性中应处在高速动态的状况下。应满足表面改性剂分加的要求。为解决表面改性中产生的假团聚和硬团聚体,一定要进行有效的分级,应有专用的分级设备配套。

近年来,我国生产的部分非金属矿粉体表面改性设备,没有完全满足以上几点要求,特别是在表面改性时的温度和反应时间不够,以增加表面改性剂的用量作弥补;其次是表面改性剂不能分加;其三是没有排气装置;其四是经表面改性后的粉体,没有进行有效的分级,对产品质量有明显的影 响等。由此我们在选择粉体表面改性设备时,一定要认真地考虑粉体表面改性的机理及工艺,并以此为依据,合理地选择和配套表面改性生产线。

另外,生产厂家也应以粉体表面改性的机理及工艺为依据,合理设计和制造出理想的粉体表面改性机组。

## 5 结束语

非金属矿粉体的表面改性是其深加工的一种重要手段,要搞好粉体的表面改性首先要以其表面改性的机理为依据,同时考虑下游有机高分子的基料及制品的主体配方,合理地选择硅烷偶联剂和专用偶联剂;其次应考虑确定合适的表面改性工艺;其三应根据表面改性的机理及工艺,选择和配套表面改性设备。

经表面改性的非金属矿粉体在有机高分子制品工业中的应用,取得了明显的效果,已成为有机高分子行业不可缺少的重要原料。由于非金属矿粉体深加工技术的迅速发展,为有机高分子制品行业提供了选择和探索的多种条件,也引导和促进了非金属矿行业的持续性发展,使我们加强了非金属矿深加工产品及应用技术的开发。因此,我们应把非金属矿粉体表面改性向功能型、专用型及高附加值型转化,以达到产品升级的目标。

## 参考文献

- 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998