

偶联剂的种类和特点及应用

郭云亮,张涑戎,李立平

(北京服装学院 材料工程系,北京 100029)

摘要:概述了偶联剂的种类、特点及其应用。硅烷偶联剂可用作表面处理剂、增粘剂、密封胶等;钛酸酯偶联剂按其结构可分为单烷氧基脂肪酸型、单烷氧基磷酸酯型、螯合型和配位体型;铝酸酯偶联剂具有色浅、无毒、使用方便、热稳定性能优异等特点;双金属偶联剂具有加工温度低、偶联反应速度快、分散性好、价格低廉等优点;木质素偶联剂主要以补强作用为主;锡偶联剂有利于改善胶料的加工性能、降低滚动阻力、减小滞后损失。

关键词:硅烷偶联剂;钛酸酯偶联剂;铝酸酯偶联剂;双金属偶联剂;木质素偶联剂;锡偶联剂

中图分类号: TQ330.38⁺⁷ **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2003)11-0692-05

偶联剂是一种重要的、应用领域日渐广泛的处理剂,主要用作高分子复合材料的助剂。偶联剂分子结构的最大特点是分子中含有化学性质不同的两个基团,一个是亲无机物的基团,易与无机物表面起化学反应;另一个是亲有机物的基团,能与合成树脂或其它聚合物发生化学反应或生成氢键溶于其中。因此偶联剂被称作“分子桥”,用以改善无机物与有机物之间的界面作用,从而大大提高复合材料的性能,如物理性能、电性能、热性能、光性能等。偶联剂用于橡胶工业中,可提高轮胎、胶板、胶管、胶鞋等产品的耐磨性和耐老化性能,并且能减小 NR 用量,从而降低成本。

偶联剂的种类繁多,主要有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、双金属偶联剂、磷酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂、铬络合物及其它高级脂肪酸、醇、酯的偶联剂等,目前应用范围最广的是硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂。

1 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂是人们研究最早、应用最早的偶联剂。由于其独特的性能及新产品的不断问世,使其应用领域逐渐扩大,已成为有机硅工业的重要分支。它是近年来发展较快的一类有机硅产品,其品种繁多,结构新颖,仅已知结构的产品就

有百余种。1945年前后由美国联碳(UC)和道康宁(Dow Corning)等公司开发和公布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 年代初期出现的含过氧基硅烷偶联剂和 60 年代末期出现的具有重氮和叠氮结构的硅烷偶联剂,又大大丰富了硅烷偶联剂的品种。近几十年来,随着玻璃纤维增强塑料的发展,促进了各种偶联剂的研究与开发。改性氨基硅烷偶联剂、过氧基硅烷偶联剂和叠氮基硅烷偶联剂的合成与应用就是这一时期的主要成果。

我国于 20 世纪 60 年代中期开始研制硅烷偶联剂。首先由中国科学院化学研究所开始研制官能团硅烷偶联剂,南京大学也同时开始研制官能团硅烷偶联剂^[1]。

1.1 结构和作用机理

硅烷偶联剂的通式为 $R_nSiX_{(4-n)}$, 式中 R 为非水解的、可与高分子聚合物结合的有机官能团。根据高分子聚合物的不同性质, R 应与聚合物分子有较强的亲和力或反应能力,如甲基、乙烯基、氨基、环氧基、巯基、丙烯酰氧丙基等。X 为可水解基团,遇水溶液、空气中的水分或无机物表面吸附的水分均可引起分解,与无机物表面有较好的反应性。典型的 X 基团有烷氧基、芳氧基、酰基、氯基等;最常用的则是甲氧基和乙氧基,它们在偶联反应中分别生成甲醇和乙醇副产物。由于氯硅

作者简介:郭云亮(1974-),男,内蒙古呼和浩特人,现在中国纺织科学研究院工作,硕士,主要从事染整助剂方面的研究。

烷在偶联反应中生成有腐蚀性的副产物氯化氢,因此要酌情使用。

近年来,相对分子质量较大和具有特种官能团的硅烷偶联剂发展很快,如辛烯基、十二烷基,还有含过氧基、脲基、羰烷氧基和阳离子烃基硅烷偶联剂等。Lawrence 等利用硅烷偶联剂对碳纤维表面进行处理,偶联剂中的甲基硅烷氧端基水解生成的硅羟基与碳纤维表面的羟基官能团进行键合,结果复合材料的拉伸强度和模量提高,空气孔隙率下降^[2]。

早在 1947 年美国 Johns Hopkins 大学的 Witt R W 等在一份报告中指出,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^[3]。他们认为,用烷基氯硅烷水解产物处理玻璃纤维表面,能与树脂产生化学键。这是人们第一次从分子的角度解释表面处理剂在界面中的状态。

硅烷偶联剂由于在分子中具有这两类化学基团,因此既能与无机物中的羟基反应,又能与有机物中的长分子链相互作用起割偶联的功效,其作用机理大致分以下 3 步:

(1) X 基水解为羟基;

(2) 羟基与无机物表面存在的羟基生成氢键或脱水成醚键^[4];

(3) R 基与有机物相结合。

1.2 应用

在使用硅烷偶联剂时,为获得较佳的效果,需对每一个特定的应用场合进行试验预选。表 1 示出了根据一般规律及试验经验所归纳的不同材料用硅烷偶联剂。

硅烷偶联剂一般要用水和乙醇配成很稀的溶液(质量分数为 0.005 ~ 0.02)使用,也可单独用水溶解,但要先配成质量分数为 0.001 的醋酸水溶液,以改善溶解性和促进水解;还可配成非水溶液使用,如配成甲醇、乙醇、丙醇或苯的溶液;也能够直接使用。硅烷偶联剂的用量与其种类和填料表面积有关,即硅烷偶联剂用量(g) = [填料用量(g) × 填料表面积(m² · g⁻¹)] / 硅烷最小包覆面积(m² · g⁻¹)。如果填料表面积不明确,则硅烷偶联剂的加入量可确定为填料量的 1% 左右。

表 1 不同材料所选用的硅烷偶联剂

材 料	硅烷偶联剂
热固性材料	
邻苯二甲酸	
二丙烯酸酯	链烯基、氨基基、丙烯酰氧基、异氰酸酯基
环氧树脂	链烯基、氯烃基、氨基基、环氧基、多硫基
酚醛树脂	链烯基、氯烃基、氨基基、环氧基、多硫基
聚酯	链烯基、氯烃基、氨基基、环氧基、多硫基、丙烯酰氧基、阳离子基
聚氨酯(PU)	氨基基、环氧基、多硫基、异氰酸酯基
多硫化物	氨基基、环氧基
热塑性树脂	
纤维素	氨基基、异氰酸酯基
聚缩醛	氨基基、丙烯酰氧基、阳离子基
聚丙烯酸酯	氨基基、丙烯酰氧基
聚酰胺	氨基基
聚碳酸酯	氨基基
PE	链烯基、氯烃基、氨基基、丙烯酰氧基、阳离子基、过氧化基
聚丙烯(PP)	链烯基、丙烯酰氧基、阳离子基、过氧化基
聚苯乙烯	
烯(PS)	氯烃基、环氧基、丙烯酰氧基
PVC	氨基基、环氧基、多硫基
橡胶	
IIR	氨基基、环氧基
EPR	氨基基、环氧基、丙烯酰氧基、多硫基
SBR	环氧基、多硫基
聚硫橡胶	多硫基、氨基基
NBR	丙烯酰氧基、多硫基
氟橡胶	氨基基、阳离子基
硅橡胶	氨基基、氯烃基
无机材料	
含硅材料	同热固性材料
铝、锆、锡、钛	同热固性材料,但优先选钛酸酯类、铝酸酯类、
等金属	环氧类、丙烯酸酯类和季铵盐类

颗粒状或粉状填料可用偶联剂溶液浸渍,然后用离心分离机或压滤机将溶液滤去,再将填料加热、干燥、粉碎。如果用来制造补强复合材料或玻璃钢,可用连续法先将玻璃纤维或玻璃布浸渍偶联剂溶液,然后干燥、浸树脂、干燥,再加热层压而成玻璃钢板。以上做法称为表面预处理法,都是先将无机材料或被粘物的表面用偶联剂溶液预处理,然后再与有机树脂接触、压合、粘合、成型,其中阳离子型硅烷偶联剂在兼具降低粘度和起偶联作用方面最有效。

硅烷偶联剂的应用十分广泛,主要有以下几方面。

(1) 用作表面处理剂,以改善室温固化硅橡胶与金属的粘合性能;

(2)用于无机填料填充塑料时,可以改善其分散性和粘合性;

(3)用作增粘剂,在水电站工程中提高水泥与环氧树脂的粘合性;

(4)用作密封剂,具有耐水、耐高温、耐气候等性能,用于氟橡胶与金属的粘合密封;

(5)用作单组分硅橡胶的交联剂;

(6)用作难粘材料聚烯烃(如PE,PP)和特种橡胶(如硅橡胶、EPR、CR、氟橡胶)的粘合促进剂。

2 钛酸酯偶联剂

钛酸酯偶联剂最早出现于20世纪70年代。1974年12月美国Kenrich石油化学公司报道了一类新型的偶联剂,它对许多干燥粉体有良好的偶联效果。此后加有钛酸酯偶联剂的无机物填充聚烯烃复合材料相继问世。目前钛酸酯偶联剂已成为复合材料不可缺少的原料之一。

2.1 结构和作用机理

(1) 结构

钛酸酯偶联剂按其化学结构可分为4类^[5]:单烷氧基脂肪酸型、磷酸酯型、螯合型和配位体型。

钛酸酯偶联剂的分子式为:

$R-O-Ti(O-X-R-Y)_n$,具有如下功能^[5]。

通过R基与无机填料表面的羟基反应,形成偶联剂的单分子层,从而起化学偶联作用。填料界面上的水和自由质子(H^+)是与偶联剂起作用的反应点。

$-O-$ 能发生各种类型的酯基转化反应,由此可使钛酸酯偶联剂与聚合物及填料产生交联,同时还可与环氧树脂中的羟基发生酯化反应。

X是与钛氧键连接的原子团,或称粘合基团,决定着钛酸酯偶联剂的特性。这些基团有烷氧基、羧基、硫酰氧基、磷氧基、亚磷酰氧基、焦磷酰氧基等。

R是钛酸酯偶联剂分子中的长链部分,主要是保证与聚合物分子的缠结作用和混溶性,提高材料的冲击强度,降低填料的表面能,使体系的粘度显著降低,并具有良好的润滑性和流变性能。

Y是钛酸酯偶联剂进行交联的官能团,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。

(2) 作用机理

1977年, Monte S J等提出钛酸酯偶联剂能在填料表面形成单分子膜。Han C D等^[6,7]提出偶联剂在填充体系中具有增塑作用和界面粘合作用。钛酸酯偶联剂能在无机物界面与自由质子(H^+)反应,形成有机单分子层。由于界面不形成多分子层及钛酸酯偶联剂的特殊化学结构,生成的较低表面能使粘度大大降低。用钛酸酯偶联剂处理过的无机物是亲水和亲有机物的。将钛酸酯偶联剂加入聚合物中可提高材料的冲击强度,填料添加量可达50%以上,且不会发生相分离。

以上是单分子层理论,还有化学键理论、浸润效应和表面能理论、可变形层理论、约束层理论、酸-碱反应理论等。钛酸酯偶联剂的作用机理较为复杂,到目前为止人们已进行了相当多的研究,提出了多种理论,但至今尚无完整统一的认识。

2.2 应用

钛酸酯偶联剂的预处理法有两种:溶剂浆液处理法,即将钛酸酯偶联剂溶于大量溶剂中,与无机填料接触,然后蒸去溶剂;水相浆料处理法,即采用均化器或乳化剂将钛酸酯偶联剂强制乳化于水中,或者先将钛酸酯偶联剂与胺反应,使之生成水溶性盐后,再溶解于水中处理填料。

钛酸酯偶联剂可先与无机粉末或聚合物混合,也可同时与二者混合,但一般多采用与无机物混合法。在使用钛酸酯偶联剂时要注意以下几点。

(1)用于胶乳体系中,首先将钛酸酯偶联剂加入水相中,有些钛酸酯偶联剂不溶于水,需通过采用季碱反应、乳化反应、机械分散等方法使其溶于水。

(2)钛酸酯用量的计算公式为:钛酸酯用量 = [填料用量(g) × 填料表面积($m^2 \cdot g^{-1}$)] / 钛酸酯的最小包覆面积($m^2 \cdot g^{-1}$)。其用量通常为填料用量的0.5%,或为固体树脂用量的0.25%,最终由效能来决定其最佳用量。钛酸酯偶联剂用量一般为无机填料的0.25%~2%。

(3) 大多数钛酸酯偶联剂特别是非配位型钛酸酯偶联剂,能与酯类增塑剂和聚酰树脂进行不同程度的酯交换反应,因此增塑剂需待偶联后方可加入。

(4) 螯合型钛酸酯偶联剂对潮湿的填料或聚合物的水溶液体系的改性效果最好。

(5) 钛酸酯偶联剂有时可以与硅烷偶联剂并用以产生协同效果。但是,这两种偶联剂会在填料界面处对自由质子产生竞争作用。

(6) 单烷氧基钛酸酯偶联剂用于经干燥和煅烧处理过的无机填料时改性效果最好。

碳酸钙在橡胶、塑料工业中是一种很重要的填料。通过钛酸酯偶联剂对其改性,可大大增强碳酸钙的用量,提高其对橡胶的补强作用。钛酸酯偶联剂还大量用于其它无机填料的表面改性中^[8],特别是在磁性复合材料和磁性记录材料方面的应用,具有高填充性、耐热性,可提高磁性粒子与树脂的粘合性、弹性及磁性的稳定性;用于导电性复合材料或涂料中,通过利用铜粉作导电基质,可提高材料的分散性、耐湿性、致密性和导电性;加入 PVC、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、PS、PE、PC、聚砜、聚酰胺、聚酰亚胺等树脂中,可降低燃烧时的发烟性能;用于绝缘电缆包皮,可改善其耐潮湿性及耐磨性。

3 铝酸酯偶联剂

铝酸酯偶联剂是由福建师范大学研制的一种新型偶联剂^[9],其结构与钛酸酯偶联剂类似,分子中存在两类活性基团,一类可与无机填料表面作用;另一类可与树脂分子缠结,由此在无机填料与基体树脂之间产生偶联作用。铝酸酯偶联剂在改善制品的物理性能,如提高冲击强度和热变形温度方面,可与钛酸酯偶联剂相媲美;其成本较低,价格仅为钛酸酯偶联剂的一半,且具有色浅、无毒、使用方便等特点,热稳定性能优于钛酸酯偶联剂。

章文贡等^[10]通过采用各种偶联剂对碳酸钙进行改性得出以下结论:

(1) 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、平均粒径较小、在有机介质

中易分散、活性高等特点;

(2) 铝酸酯偶联剂的热稳定性优于钛酸酯偶联剂,基本上不影响原碳酸钙的白度;

(3) 经铝酸酯偶联剂改性的活性碳酸钙广泛适用于填充 PVC、PE、PP、PU 和 PS 等塑料,不仅能保证制品的加工性能和物理性能,还可增大碳酸钙的填充量,降低制品成本。

4 双金属偶联剂

双金属偶联剂的特点是在两个无机骨架上引入有机官能团,因此它具有其它偶联剂所没有的性能:加工温度低,室温和常温下即可与填料相互作用;偶联反应速度快;分散性好,可使改性后的无机填料与聚合物易于混合,能增大无机填料在聚合物中的填充量;价格低廉,约为硅烷偶联剂的一半。

铝-锆酸酯偶联剂是美国 Cavedon 化学公司在 20 世纪 80 年代中期研究开发的新型偶联剂,能显著降低填充体系的粘度,改善流动性,尤其可使碳酸钙-乙醇浆料体系的粘度大大降低,而且易于合成,无三废排放,用途广泛,使用方法简单而有效,既兼备钛酸酯偶联剂的优点,又能像硅烷偶联剂一样使用,而价格仅为硅烷偶联剂的一半^[11]。根据用途及处理对象不同,可按桥联配位基选取不同的铝-锆酸酯偶联剂。李战强等^[12]将铝-锆偶联剂应用于电缆胶料中,极大地改善了胶料的加工性能,降低了成本。

5 木质素偶联剂

木质素是一种含有羟基、羧基、甲氧基等活性基团的大分子有机物,是工业造纸废水中的主要成分。对木质素的开发和应用,既可减少工业污染,又能增加其使用价值。木质素是在第二次世界大战中开始被人们所注意,战后被开发出来的。在橡胶工业中的应用主要以补强作用为主,以提高胶料的拉伸强度、撕裂强度及耐磨性;可在橡胶中大量填充,以节约生胶用量,并能在相同体积下得到质量更轻的橡胶制品。木质素偶联剂的价格比硅烷偶联剂便宜,并且是变废为宝,今后将会有良好的应用前景^[13]。

6 锡偶联剂

在工业生产溶聚丁苯橡胶(SSBR)时常采用四氯化锡偶联活性SBR,所得SSBR称为锡偶联SSBR。其特点是碳-锡键在混炼过程中易受剪切和热的作用而发生断裂,导致相对分子质量下降,从而改善了胶料的加工性能;链末端锡原子活性高,可增强炭黑与胶料之间的相互作用,提高胶料的强度和耐磨性能,有利于降低滚动阻力和减小滞后损失。由于锡偶联剂的独特性能,使其越来越受到人们的关注^[14~18]。

7 结语

除上述介绍的偶联剂外,还有锆偶联剂、磷酸酯偶联剂、稀土偶联剂^[19]等。随着复合材料的不断发展,对无机物的改性要求越来越多,偶联剂由于独特的表面改性效果而受到人们的广泛重视,今后的研究重点将放在适用范围广、一剂多能、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] 张 开. 高分子界面科学[M]. 北京:中国石化出版社, 1997. 223.
- [2] Xu Y, Chung D L. Carbon fiber reinforced cement improved by using silane-treated carbon fibers[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 773-776.
- [3] 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.
- [4] Ishida H, Koenig J L. Fourier transform infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface[J]. J. Colloid Interface Sci., 1978, 64(3): 555.
- [5] 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.
- [6] Han C D. Rheology in polymer processing[M]. New York: Academic Press Inc., 1976. 89.
- [7] Han C D. Effects of titanate coupling agents on the rheological and mechanical properties of filled polyolefines[J]. Polymer Engineering and Science, 1978, 18(7): 849-860.
- [8] 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, 30(1): 9.
- [9] 傅永林. 偶联剂在塑料复合材料中的应用[J]. 中国塑料, 1991, 5(3): 20.
- [10] 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.
- [11] 梁 亮,廖列文,崔英德. 铅-锆有机金属络合物偶联剂的合成及应用[J]. 精细化工, 1999, 16(4): 49.
- [12] 李战强,王永沛,李荣兴,等. 双金属偶联剂TPM在电缆橡胶中的应用[J]. 无机盐工业, 1992, 120(5): 40.
- [13] 张 静,丁永红. 木质素作为偶联剂在橡胶中的作用[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(6): 22.
- [14] 鲍爱华. 世界溶聚丁苯橡胶的主要技术进展[J]. 石油化工动态, 1996, 4(3): 18.
- [15] Tsutumi F, Sakakibara M, Oshima N. Structure and dynamic properties of solution SBR coupled with tin compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1990, 69(1): 8.
- [16] Hsieh H L, Quirk R P. Anionic polymerization: principles and practical applications [J]. New York: Marcel Dekker Inc., 1996. 447.
- [17] 陈士朝. 轮胎的性能要求与合成橡胶的发展[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(5): 260.
- [18] 陈士朝. 溶聚丁苯橡胶的技术进展[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(1): 6.
- [19] 武德珍,白宗武. 稀土偶联剂处理碳酸钙填充PVC复合材料及其性能的研究[J]. 现代塑料加工应用, 1996, 8(1): 10.

收稿日期:2003-05-09

汽车用橡胶制品项目签约长春

中图分类号:TQ336.1/.4⁺1/.4⁺2 文献标识码:D

近日,汽车零部件业的大项目——吉林方舟橡胶制品有限公司签约落户长春经济开发区。这一市场潜力巨大且工艺环保的项目十分引人注目。

该项目总投资2 980万美元,预计年产汽车密封件1 500万套,产值约14.5亿元人民币;年产汽车轮胎1 000万条,产值约12.5亿元人民币。项目计划投入1 500万美元引进国际先进设备,以生产国际先进的橡胶制品,产品一半以上将销往国外市场。

由于选用国际先进的密闭式炼胶机,并配备

脉冲过滤器及回收装置、循环冷却设备和热空气净化装置,项目建成后排放的气体无色、无味,且生产用水可达到无污染排放,因此是一个很好的环保项目。

专业人士认为,2002年全国汽车产量为350多万辆,另有1 000多万辆已投放市场的车辆需要维修,目前汽车油封、杂件及轮胎在数量和质量上不能满足市场需求,影响国产汽车的国际竞争力。这一现状为该项目提供了巨大的发展机遇。

该项目投资商为香港方舟国际投资发展有限公司,是香港向海内外从事投资活动的专业性公司,拥有汽车密封件、汽车轮胎生产的相关技术。

(摘自《中国化工报》,2003-08-18)