

硅烷偶联剂在防热涂料中的应用前景分析

党文伟 李晓升 周玉龙

(中国空空导弹研究院, 洛阳 471009)

文 摘 硅烷偶联剂作为一种重要的处理剂,广泛应用于涂料、橡胶、塑料等领域。本文综述了硅烷偶联剂的结构特点和作用机理,介绍了硅烷偶联剂在常用涂料领域的几种典型应用,主要包括基体树脂增容、颜填料表面改性、涂层与基材连接,讨论了不同使用条件下影响硅烷偶联剂效果的因素,并对硅烷偶联剂在防热涂料中应用的发展趋势进行了展望。

关键词 硅烷偶联剂,防热涂料,作用机理,功能填料,表面改性

中图分类号:TQ637

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2022.04.004

Application Prospect of Silane Coupling Agent in Heat Resistant Coatings

DANG Wenwei LI Xiaosheng ZHOU Yulong

(China Airborne Missile Academy, Luoyang 471009)

Abstract As an important treatment agent, silane coupling agent is widely used in coatings, rubber, plastics and other fields. In this paper, the structural characteristics and action mechanism of silane coupling agents are reviewed. Several typical applications of silane coupling agents in the field of common coatings are introduced, including compatibilization of matrix resin, surface modification of pigments and fillers, and connection between coating and substrate. The factors affecting the effect of silane coupling agent under different conditions are discussed. The development trend of silane coupling agent application in heat-resistant coatings is prospected.

Key words Silane coupling agent, Heat resistant coating, Action mechanism, Functional filler, Surface modification

0 引言

防热涂料作为解决飞行器表面气动加热问题的关键材料,被广泛应用于飞行器表面热防护,是实现飞行器高超声速飞行的基本保障^[1]。防热涂料防护效果的好坏,除了涂料本身的防热性能外,还取决于涂料与基材之间的界面作用^[2]。由于防热涂料是由大分子基体树脂、功能填料、助剂等复杂组分构成,各组分之间难以均匀分散、有效结合,从而导致防热涂料自身力学性能偏低,与基材结合力较差,最终造成不能达到长时间高效防护的效果。而偶联剂作为能够影响涂料各组分性能及附着作用的重要处理剂逐渐成为防热涂料新的研究热点。

偶联剂分子结构中含有无机基团和有机基团,分别易与无机表面和有机聚合物发生反应。因此特性,偶联剂被称为“分子桥”,用以改善无机和有机化合物之间的界面相互作用^[3-4]。偶联剂种类繁多,主要包括硅烷、钛酸酯、磷酸酯、双金属、络合物偶联剂

等,目前应用最广泛的偶联剂有硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂^[5]。

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,主要应用于玻璃纤维的表面处理、无机填料填充橡胶、涂料的增容和粘接等领域^[6]。硅烷偶联剂作为目前常用的涂料添加剂之一,不仅可以提高涂料的力学性能,还可改善其电性能、耐热性、耐候性等。

本文主要介绍硅烷偶联剂的结构特点及作用机理,讨论其在常用涂料领域的应用,并对未来硅烷偶联剂在防热涂料中的应用前景进行展望。

1 硅烷偶联剂结构及作用机理

硅烷偶联剂的结构式为 $Y-R-SiX_3$,其中Y为含有乙烯基、环氧基、氨基、巯基等基团的有机官能团,X为易与硅原子结合且能够水解的氯基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基等基团,R为具有饱和或不饱和键的碳链^[7]。硅烷偶联剂在分子中具有两亲性化学基团,

收稿日期:2022-01-17

第一作者简介:党文伟,1991年出生,硕士,工程师,主要从事空空导弹表面防热与非金属材料应用研究工作。E-mail: dangwenwei@126.com

不仅能与无机化合物中的羟基发生反应,还能与高分子有机聚合物相互作用,从而使难以相容的无机和有机材料达到偶联效果。硅烷偶联剂的作用机理大致可分为3个步骤:(1)硅烷偶联剂分子中的X基团水解生成硅羟基(Si—OH),Si—OH相互之间进一步脱水缩合形成含有大量Si—OH基团的低聚硅氧烷;(2)低聚硅氧烷中的Si—OH与无机基质表面上的羟基(—OH)发生反应形成氢键或共价键;(3)Y基团与高分子聚合物的有机官能团发生化学反应^[8]。硅烷偶联剂与无机基质之间的相互作用过程如下。

(1) X基团水解



(2) Si—OH基团缩合

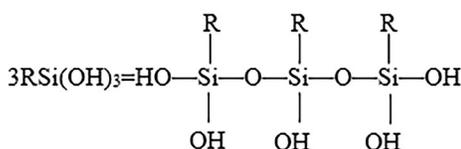
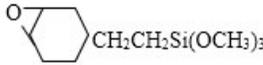
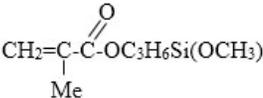


表1 常用硅烷偶联剂适用的有机聚合物

Tab. 1 Organic polymers suitable for common silane coupling agents

种类	典型硅烷偶联剂名称	结构式	适用的有机聚合物
乙烯基	乙烯基三甲氧基硅烷	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	聚烯烃、聚酯
氯烷基	γ -氯丙基三甲氧基硅烷	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	环氧、PA
氨烷基	γ -氨丙基三乙氧基硅烷	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	环氧、酚醛
环氧烷基	γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷		环氧、聚氨酯、聚丙烯
甲基丙烯酰氧烷基	γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷		过氯乙烯、丙烯酸、聚烯烃
含硫烷基	双-(3-三乙氧基丙基)四硫化物	$[(\text{EtO})_3\text{SiC}_3\text{H}_6]_2\text{S}_4$	聚丙烯腈、环氧、氯丁二烯
拟卤素	β -氰乙基三氯硅烷	$\text{NCC}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$	苯乙烯、环氧
季铵烷基	3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷	$\text{OCNC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	聚苯乙烯、苯酚

2 硅烷偶联剂在常用涂料领域中的应用

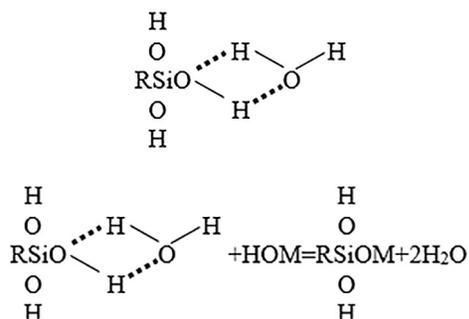
目前,硅烷偶联剂在常用涂料中的应用主要集中在三个方面:(1)用于多种树脂之间相互改性的增容剂;(2)用于改善颜填料在常用涂料中的润湿性和分散性;(3)用于增加涂层与基材的附着力。

2.1 基体树脂的增容剂

近年来,单一的有机树脂难以满足材料各方面需求,有机树脂间的相互改性成为新的趋势^[10]。由于各类树脂密度参数相差较大,简单的物理共混容易导致彼此界面张力过大,呈现多相分离结构,导致改性效果相对较差,而通过利用硅烷偶联剂具有两种不同活性基团的特性将其作为增容剂可以有效改善树脂之间的相容性。

M. Ochi 等^[11]以芳基硅烷偶联剂作为有机硅树

(3) 氢键、共价键形成



同时,硅烷偶联剂另一端Y基团种类不同时,其所适合发生反应的有机聚合物种类也不同,即Y基团对有机聚合物具有反应选择性^[9]。常用硅烷偶联剂适用的有机聚合物如表1所示。此外,随着高分子材料研究的快速发展,功能单一的硅烷偶联剂已不能适用新的场景,需要开发更多具有不同功能和要求的新产品。

脂与环氧树脂共混过程中的增容剂,此增容剂可以充分分散交联聚合物,提高改性后涂层的韧性及界面粘接力。郭中宝等^[9]将多种硅烷偶联剂作为过渡相引入到环氧改性有机硅耐高温树脂体系中,相比其他偶联剂,KH560的偶联效果明显更优。同时随着偶联剂用量的不断增加,基体树脂的耐高温效果先变好再变差。曹碧雯等^[12]在环氧有机硅烧蚀涂料中加入KH-550作为固化催化剂,探究了不同配比基体树脂对涂层综合性能的影响。结果表明环氧有机硅、KH-550比例为15:1时,涂层的综合性能最优。刘钾培等^[13]采用KH550、KH560和Y-9669硅烷偶联剂与双酚A型环氧树脂以物理共混、化学共聚的形式改性基体树脂,不仅有效解决了树脂之间相容性差的问题,而且提高了基体树脂的耐温性、耐候性和

抗冲击性能。F. Piscitelli等^[14]选用 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和正硅酸乙酯(TEOS)为主要材料,在异丙醇溶剂体系中通过溶胶-凝胶反应制备了有机硅预聚物。此有机硅预聚物与环氧树脂混合状态均匀稳定,彼此之间具有良好的相容性,经胺类固化剂固化得到的环氧改性有机硅涂层具有优异的高温性能。

2.2 颜填料的表面改性

颜填料作为涂料的一个重要组成部分,经硅烷偶联剂表面改性后,其分散性和润湿性大幅提高,能够与基体树脂有效亲和并显著降低涂料的黏度。

R. Suthan等^[15]采用双酚A二缩水甘油基醚(DGEBA)环氧树脂作为基体树脂,以硅烷偶联剂3-胺丙基三甲氧基硅烷(APTMS)为改性剂对木屑、稻壳等天然填料进行改性,经过改性剂表面处理的填充填料可以有效增加基体树脂的韧性。师超等^[16]采用KH560对微米片状磷酸锌表面进行改性,改性后的片状磷酸锌能在基体树脂中高效分散,提升环氧涂层的附着力和防腐蚀性能。曹娟等^[17]探究了KH550用量对纳米氧化铝表面改性效果的影响。结果显示,在乙醇溶剂中对纳米氧化铝表面进行湿法改性,当KH550用量达到3%时,改性后的纳米氧化铝在涂料中的稳定性和分散性最好。赵洪凯等^[18]采用硅烷偶联剂KH550与KH560两步改性接枝玻璃纤维,改性后的玻璃纤维不仅与复合材料之间的物理、化学结合更加紧密,而且使复合材料的柔韧性和热稳定性均得到了大大提高。王惠等^[19]分别采用乙烯基、环氧基和甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂依次对空心玻璃微珠进行改性,并将改性后的玻璃微珠用于制备不饱和聚酯树脂复合材料。由于上述3种硅烷偶联剂含有非极性双键,使改性后的玻璃微珠表面张力明显增加,更易于结合同样具有相似C=C双键的不饱和树脂。

2.3 涂层与基材的连接

硅烷偶联剂作为涂层与基体之间的增强剂,能够借助硅烷“桥”以化学键的形式将涂层与基材结合起来,有效提高涂层的附着力、耐久性、抗冲击等性能。

刘国杰^[20]指出在涂料中引入功能性硅烷偶联剂,可以使其与涂料中的基体树脂发生交联反应形成互穿网络聚合物(IPN),从而促进提高涂层在基体材料上的润湿性和附着力。章谏正等^[21]分别选用KH540、KH550、KH560、KH570、KH590、KH591六种常用硅烷偶联剂作为增黏剂,研究硅烷偶联剂种类对有机树脂粘接性能的影响。由于KH540、KH560含有的环氧、氨基基团与阳极化铝合金的相容性最好,从而两者作为增黏剂表现的粘接性能最优。王成江等^[22]构建了KH550、KH560、

KH570、KH792四种硅烷偶联剂修饰下的SiO₂掺杂硅橡胶分子界面模型。模型分析结果表明提升分子界面粘接性的关键在于优选硅烷偶联剂的非水解基团,当非水解基团占比越大时,分子界面的粘接作用越强。谢国先等^[23]报道了利用氨基硅烷偶联剂易于水解形成硅羟基的机理,制备得到含有氨基硅烷偶联剂的涂层与钢铁基体之间具有很强的化学键合,相比未添加任何硅烷偶联剂的纯环氧涂层,其附着力增加了5~6 MPa。

3 硅烷偶联剂在耐热涂料中的应用前景

目前,耐热涂料的基体树脂主要由环氧树脂、有机硅树脂、聚氨酯、酚醛树脂等有机树脂中的一种或多种组成,硅烷偶联剂的引入可以有效解决各类树脂相容性差的问题,大大提高树脂间的混合均匀性。耐热涂料的功能填料主要由钛白粉、云母粉、空心玻璃微珠、增强纤维、活性金属粉等多种物质组成,其具有耐热、隔热、增强、配色等功能。由于功能填料与耐热涂料基体树脂在物理、化学性质上存在明显差异,这些不同导致两者之间的亲和性较差,而通过采用硅烷偶联剂作为填料表面活化剂可以有效解决这一问题。同时,耐热涂料与基体之间的硅烷“桥”能够使两者之间的结合力进一步提升。

此外,硅烷偶联剂在耐热涂料中的应用效果也将受多种因素影响:当用作基体树脂的增容剂时,不仅要考虑树脂基团的反应性,同时还要充分考虑硅烷偶联剂的浓度;当用作功能填料的表面改性时,可通过选择合适结构的硅烷偶联剂来实现功能填料的表面改性,适当的用量也会影响填料的稳定性、分散性和粘合力;当用作涂层与基材连接时,硅烷偶联剂具有与无机表面、有机基团高效的化学反应性最为关键。

4 结语

未来,硅烷偶联剂将作为耐热涂料的一种重要处理剂,逐步向功能化、高分子量方向发展,可以在耐热涂料的基体树脂增容、功能填料表面改性、涂层与基材连接等方面表现显著效果,能够有效提升耐热涂料各组分性能及附着作用。可以预见,随着耐热涂料领域的快速发展,硅烷偶联剂的品种和功能需求将会愈发迫切,开发具备新型合成技术及多功能合一的硅烷偶联剂应用于耐热涂料将是未来的发展方向。

参考文献

- [1] 欧阳金栋,刘慧慧.高超声速飞行器结构热防护技术现状综述[J].教练机,2017(1):39-43.
- OUYANG J D, LIU H H. Research status of structural thermo protection technology for hypersonic speeding missile[J]. Trainer, 2017(1):39-43.
- [2] 卢昌利,欧阳春平,郭志龙,等.硅烷偶联剂的合成、发展与应用[J].广东化工,2020,47(12):105-107.

LU C L, OUYANG C P, GUO Z L, et al. Synthesis, development and application of silane coupling agents [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(12): 105-107.

[3] 郭继荣, 陈利民, 许文东. 新型硅烷偶联剂研究进展[J]. 化工生产与技术, 2009, 16(4): 48-50, 10.

WU J R, CHEN L M, XU W D. Research progress on a new type silane coupling agents [J]. Chemical Production and Technology, 2009, 16(4): 48-50, 10.

[4] 崔廷昌, 赖涣汶. 硅烷偶联剂研究现状[J]. 数码设计, 2017, 6(4): 214-220.

CUI T C, LAI H W. The research situation of silane coupling agent[J]. Peak Data Ence, 2017, 6(4): 214-220.

[5] 辛忠. 合成材料添加剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 188.

XIN Z. Synthetic material additive chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 188.

[6] 殷榕灿, 张文保. 硅烷偶联剂的研究进展[J]. 中国科技信息, 2010(10): 44-46.

YIN R C, ZHANG W B. Production situation and research of silane coupling agents [J]. China Science and Technology Information, 2010(10): 44-46.

[7] 刘广生, 周煜华, 杨静, 等. 硅烷偶联剂应用研究进展[J]. 江西化工, 2019(6): 75-77.

LIU G S, ZHOU Y H, YANG J, et al. Progress in application of silane coupling agent [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(6): 75-77.

[8] 谢国先, 邱大健, 李朝阳, 等. 硅烷偶联剂在环氧涂料中的应用[J]. 涂装与电镀, 2007(7): 19-21.

XIE G X, QIU D J, LI C Y, et al. Application of silane coupling agent on epoxy coatings [J]. Painting & Electroplating, 2007(7): 19-21.

[9] 郭中宝, 刘杰民, 范慧俐. 硅烷偶联剂对环氧改性有机硅树脂耐高温性能的影响[J]. 化学建材, 2016(6): 28-29, 32.

GUO Z B, LIU J M, FAN H L. Effects of silane coupling agent on high temperature resistance of epoxy modified silicone resin [J]. Chemical Materials for Construction, 2006(6): 28-29, 32.

[10] 刘仲阳, 狄志刚, 勾运书, 等. 有机硅耐高温涂料的研究进展[J]. 涂料工业, 2019, 49(2): 83-87.

LIU Z Y, DI Z G, GOU Y S, et al. Research progress in silicone high temperature resistant coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2019, 49(2): 83-87.

[11] OCHI M, TAKEMIYA K, KIYOHARA O, et al. Effect of the addition of aramid-silicone block copolymer on phase structure and toughness of cured epoxy resins modified with silicone [J]. Polymer, 1998, 39(3): 725-31.

[12] 曹碧雯, 杨杰, 刘宁. 环氧有机硅烧蚀涂料性能研究[J]. 航天制造技术, 2019(6): 28-31, 43.

CAO B W, YANG J, LIU N. Study on performance of epoxy silicon ablation coatings [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2019(6): 28-31, 43.

[13] 刘钾培, 曹建强. 有机硅改性对环氧树脂固化物性能的影响研究[J]. 粘接, 2019, 40(1): 26-28+45.

LIU J P, CAO J Q. On effects of organosilicon modification on

properties of cured epoxy resin [J]. Adhesion, 2019, 40(1): 26-28, 45.

[14] PISCITELLI F, BUONOCORE G G, LAVORGNA M, et al. Peculiarities in the structure properties relationship of epoxy-silica hybrids with highly organic siloxane domains [J]. Polymer, 2015, 63(4): 222-229.

[15] SUTHAN R, JAYAKUMAR V, GOKULDASS R. Role of silicon coupling grafted natural fillers on visco-elastic, tensile-fatigue and water absorption behavior of epoxy resin composite [J]. Silicon, 2020(3): 1199-1207.

[16] 师超, 邵亚薇, 熊义, 等. 硅烷偶联剂改性磷酸锌对环氧涂层防腐性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(1): 38-44.

SHI C, SHAO Y W, XIONG Y, et al. Influence of silane coupling agent modified zinc phosphate on anticorrosion property of epoxy coating [J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2020, 40(1): 38-44.

[17] 曹娟, 张永兴, 汪效祖, 等. 硅烷偶联剂改性纳米氧化铝的条件探究[J]. 化工新型材料, 2020, 44(12): 207-209.

CAO J, ZHANG Y X, WANG X Z, et al. Study on the condition of silane coupling agent modifying Al₂O₃ nanoparticle [J]. New Chemical Materials, 2020, 44(12): 207-209.

[18] 赵洪凯, 刘明, 刘一甫, 等. 硅烷偶联剂改性玻璃纤维增强硅气凝胶的研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(8): 46-50.

ZHAO H K, LIU M, LIU Y F, et al. Study on glass fiber reinforced silica aerogel modified by silane coupling agent [J]. Inorganic Salt Industry, 2020, 52(8): 46-50.

[19] 王惠, 宋利园, 王晓钧, 等. 硅烷偶联剂改性玻璃微珠用于不饱和聚酯树脂[J]. 热固性树脂, 2011, 26(3): 36-40.

WANG H, SONG L Y, WANG X J, et al. Silane coupling agents modified glass micro-balloons for unsaturated polyester resin [J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(3): 36-40.

[20] 刘国杰. 功能性硅烷偶联剂在涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(2): 41-46.

LIU G J. Application of functional silane coupling agent in paint [J]. Modern Paint & Finishing, 2009, 12(2): 41-46.

[21] 章谏正, 张斌, 鲍传磊, 等. 硅烷偶联剂对室温硫化氟硅密封胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2020, 34(5): 10-14.

ZHANG J Z, ZHANG B, BAO C L, et al. Effect of silane coupling agent on properties of rtv fluorosilicone sealant [J]. Silicone Material, 2020, 34(5): 10-14.

[22] 王成江, 范正阳, 赵宁, 等. 硅烷偶联剂修饰下 SiO₂-甲基乙烯基硅橡胶分子界面的粘结性[J]. 复合材料学报, 2020, 37(12): 3079-3090.

WANG C J, FAN Z Y, ZHAO N, et al. Adhesion of SiO₂-methyl vinyl silicone rubber molecular interface modified by silane coupling agents [J]. Journal of Composite Materials, 2020, 37(12): 3079-3090.

[23] 谢国先, 邱大健, 李朝阳, 等. 氨基硅烷偶联剂对环氧涂层附着力的影响[J]. 材料保护, 2008(3): 2, 22-24.

XIE G X, QIU D J, LI C Y, et al. Effect of amido-silane coupling agent on adhesion of ep-oxy resin coatings [J]. Materials Protection, 2008(3): 2, 22-24.