

加成型硅橡胶/尼龙界面粘接机理的研究

乔 梁, 张 杰, 郑精武, 姜力强

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:以 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)、钛酸四丁酯(TBT)、正硅酸乙酯(TEOS)和乙酸乙酯为原料配制底涂剂,改善加成型硅橡胶/尼龙的界面粘接强度,并研究其粘接机理。结果表明:底涂剂中 GPTMS/TBT/TEOS 质量比为 1:0.7:1 时,可以在硅橡胶/尼龙界面形成均匀一致的有机无机杂化薄膜,薄膜中的 Si—OH 和环氧基分别与硅橡胶和尼龙中的 Si—OH 和胺基发生反应,形成良好的化学键合;提高硫化温度可以促进化学键合;同时由于物理嵌合作用,杂化薄膜与尼龙的化学键合深入到尼龙表面层以下,使两者具有更好的结合力。

关键词:硅橡胶;尼龙;杂化薄膜;粘接;机理

中图分类号:TQ333.93;TQ330.68

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2014)11-0661-05

加成型液体硅橡胶具有耐高低温、绝缘性能好、机械强度高、可深度硫化以及硫化速度可用温度控制等优点,是目前国内外大力发展的一类硅橡胶材料。但由于硅橡胶体系中 Si—O 链上连接的极性基团较少,分子显示非极性,表现出低内聚能,因此它与无机材料和极性有机材料的粘接性很差,极大地限制了其使用范围。为改善加成型硅橡胶与接触基材的粘接性,通常预先对基材进行底涂处理。K. Arvid 等^[1]将正硅酸乙酯部分水解的产物、钛酸四丁酯(TBT)、有机硅 MQ 树脂和 1,2-双三乙氧基甲硅烷基乙烷溶于烃类溶剂中制得底涂剂,用于加成型硅橡胶与铁、铝、环氧树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚酰胺的粘接,最高剥离强度可达到 $12.0 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。G. Yves 等^[2]将 Silquest AP134 底涂剂涂在水泥板上,干燥后涂敷自制的有机硅胶粘剂,在 23°C 、50%湿度下固化 24 h 后粘接强度可达到 0.6 MPa。

本工作以加成型液体硅橡胶和尼龙布作为原料,通过配置合适的底涂剂,改善加成型硅橡胶/尼龙界面的粘接强度并研究其粘接机理。

1 实验

1.1 主要原材料

加成型液体硅橡胶(TG-1)和含氢硅油(B-

2),工业品,东莞市良展有机硅科技有限公司产品; γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS),工业级,南京联硅化工有限公司产品;TBT,化学纯,上海美兴化工股份有限公司产品;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,上海化学试剂采购供应五联化工厂产品;乙酸乙酯,分析纯,杭州双林化工试剂厂产品;尼龙布(420D),市售品。

1.2 底涂剂的配制

将乙酸乙酯、GPTMS、TEOS 和 TBT 按一定质量比加入到烧杯中,搅拌均匀后过滤,得到黄色透明的底涂剂,密闭放置待用。

1.3 试样制备

取少量配好的底涂剂均匀涂于尼龙布表面,放入烘箱中热处理后取出,冷却后采用丝网印刷工艺均匀涂上 TG-1 与 B-2(质量比 10:1)混合均匀的液体硅橡胶,放入烘箱中硫化。硫化后的样品按照纺织品印花工艺的应用要求,采用手撕判断硅橡胶与尼龙界面的粘接效果,有以下几种情况:硅橡胶从尼龙表面整片脱离(—)、硅橡胶从尼龙表面脱离(+)、硅橡胶被破坏并从尼龙表面小块剥离(++)和硅橡胶被破坏且部分尼龙纤维被扯出(+++)。

2 结果与讨论

2.1 不同底涂剂的增粘效果

由于 TBT 水解缩合反应很快,容易生成白

作者简介:乔梁(1976—),男,河南唐河人,浙江工业大学副研究员,博士,主要从事纺织、电子行业用硅橡胶材料的开发研究工作。

色固体沉淀,加入其他助剂可以改善这一缺陷^[3]。130 ℃下热硫化 8 min 时,不同配比底涂剂对硅橡胶/尼龙界面粘接效果的影响见表 1。

表 1 不同配比底涂剂下硅橡胶/尼龙的粘接效果

样品编号	GPTMS/TBT 质量比	粘接效果
GT1	1 : 0.1	—
GT2	1 : 0.3	+
GT3	1 : 0.7	++
GT4	1 : 1.2	+
GT5	1 : 1.8	—

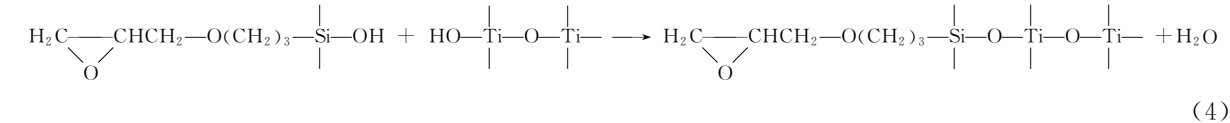
由表 1 可以看出,在乙酸乙酯溶剂加入量相同的情况下,GPTMS/TBT 质量比为 1 : 0.7 时,硅橡胶/尼龙界面粘接效果最好,手撕难以分离。这说明硅橡胶/尼龙界面的粘接来自于 GPTMS 与 TBT 之间在合适配比下的相互作用。

130 ℃×8 min 硫化条件下,TEOS 加入量对底涂剂增粘效果的影响见表 2。由表 2 可以看出,加入 TEOS 后,可以提高硅橡胶/尼龙的界面粘接效果,当 TEOS/GPTMS/TBT 质量比为 1 : 1 : 0.7 时,粘接效果最好。

2.2 增粘机理

2.2.1 形成杂化薄膜

硅橡胶/尼龙界面的粘接强度提高,不仅需要底涂剂将硅橡胶与尼龙两个界面有效地连接起来,而且底涂剂自身要形成强度良好的界面薄膜

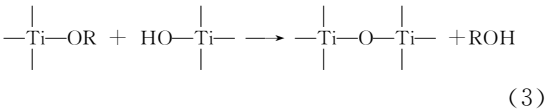
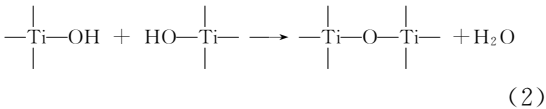
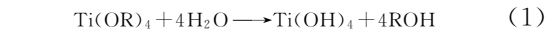


逐渐发生凝胶化过程和脱水过程,最后形成 GPTMS 改性的 Ti—O—Ti 无规网络结构^[4]。Ti—O 结构单元在该有机无机杂化薄膜中起着骨架作用,同时,GPTMS 的环氧基团和 Si—OH 伸出在该网络体系之外,起着与硅橡胶/尼龙界面连接的作用。因此,只有当 Ti—OH 之间完全形成网络结构同时 Si—OH 又剩余时,底涂层才能够起到较强的改善粘接作用,当 GPTMS 过多时,形不成 Ti—O—Ti 立体网络体系,杂化薄膜层没有足够的强度,容易被撕裂开;而当 GPTMS 不足时,环氧基团和 Si—OH 过少,使得底涂层与硅橡胶和尼龙界面结合力减弱,也容易撕裂开。试验结果表明,当 GPTMS/TBT 质量比为 1 : 0.7 时,

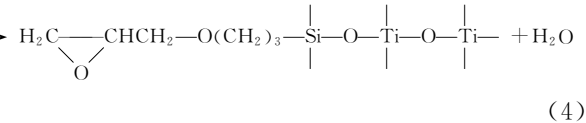
表 2 加入 TEOS 的不同组成底涂剂下
硅橡胶/尼龙的粘接效果

样品编号	TEOS/GPTMS/TBT 质量比	粘接效果
TGT1	0.2 : 1 : 0.7	++
TGT2	0.6 : 1 : 0.7	++
TGT3	1 : 1 : 0.7	+++
TGT4	1.4 : 1 : 0.7	++
TGT5	1.8 : 1 : 0.7	++

层,下面分析底涂剂中各成分的作用机理。
当 GPTMS/TBT 质量比为 1 : 0.7 时,TBT 能够与乙酸乙酯或环境中的微量水通过水解缩合反应形成以 Ti 为骨架的网络结构,反应式如下:



当 GPTMS 同时加入时,GPTMS 水解生成的硅醇(SiOH)与反应(1)生成的 Ti—OH 之间发生羟基脱水缩合反应,形成 Ti—O—Si 共价键结合的 GPTMS 改性透明溶胶。该溶胶在热处理过程中,随着溶剂的不断挥发,在立体空间内继续进行反应(2)、(3)及以下反应:



既能形成 Ti—O—Ti 立体网络结构层,又能保证足够的环氧基团和 Si—OH 剩余。

当 TEOS 与 TBT 和 GPTMS 混合时,TEOS 和 TBT 发生共水解缩合反应形成含 Ti—O—Si 的网络结构,从而抑制了 Ti—O—Ti 的形成。Si 原子和 Ti 原子紧密混合在一起时,SiO₂ 会抑制 TiO₂ 晶粒的生长,形成表面较光滑的杂化薄膜^[5-7]。由于 Ti—O—Ti 的形成受到抑制,剩余的 Ti—OH 和 Si—OH 可以与 GPTMS 水解生成的 SiOH 缩合生成 Si—O—Si 和 Ti—O—Si 网络结构,如图 1 所示(其中 M 代表 Si 和 Ti),从而形成 GPTMS 改性的有机无机杂化薄膜。由于 TEOS 自身水解能力较弱,加入量过多则会影响

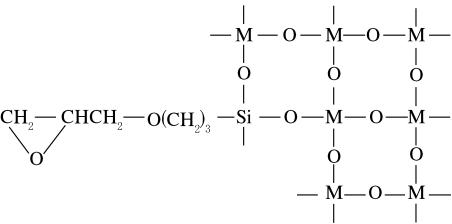


图 1 GPTMS 改性的网络结构

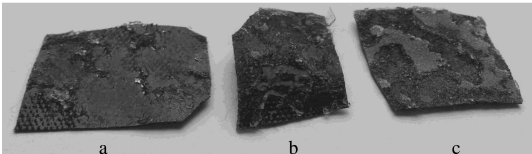
薄膜的强度,导致粘接效果下降。

不同温度下硫化 8 min,底涂剂(TGT3)对硅橡胶/尼龙界面粘接效果的影响见表 3。由表 3 可以看出,当硫化温度达到 130 ℃ 以上时,粘接效果好,手撕难以分离,而在 100 ℃ 以下,结合效果较差。这表明界面粘接力的提高主要来自 130 ℃ 以上 Ti—OH 和 Si—OH 之间的脱水缩合效应。

表 3 不同硫化温度对硅橡胶/尼龙界面粘接效果的影响

硫化温度/℃	效果	硫化温度/℃	效果
90	—	130	+++
100	—	140	+++
110	+	150	+++
120	+		

底涂剂(TGT3)对不同温度下硫化的硅橡胶/尼龙的粘接效果如图 2 所示。由图 2 可以看出:加热至 90 ℃ 的硅橡胶容易从尼龙表面剥离,剥离后表面较光滑,表现为界面处分离;而130和



a, b 和 c 的硫化温度分别为 90, 130 和 150 ℃。

图 2 不同硫化温度下硅橡胶/尼龙的粘接效果

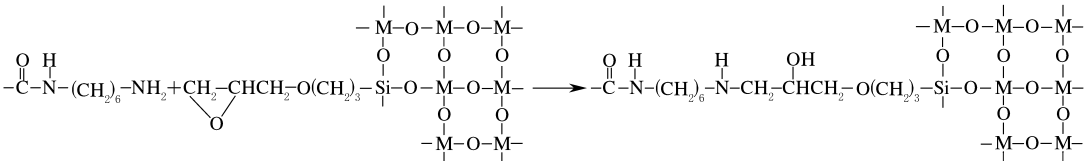


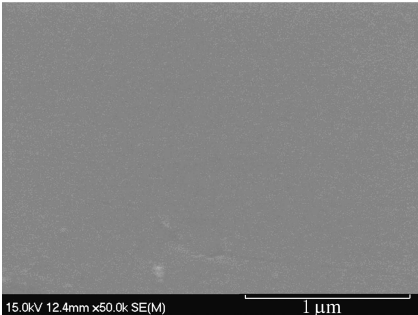
图 4 杂化薄膜与尼龙结合反应示意

2.2.3 杂化薄膜与硅橡胶的结合

通常加成型硅橡胶在硫化时需要加入含氢硅氧烷作为硫化剂。在铂络合物催化剂作用下,含氢硅氧烷与空气中的水分之间会发生脱水水解反

150 ℃ 硫化的硅橡胶从尼龙表面较难剥离,强力剥离后的表面粗糙,表现为硅橡胶内聚破坏,部分未剥离的硅橡胶仍然残留在尼龙上。

加入 TEOS 配成的底涂剂(TGT3)涂覆到尼龙表面,经 130 ℃ 热处理后得到的杂化薄膜表面的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可以看出,薄膜表面光滑平整,结构致密均匀,无明显的 TiO₂ 或 SiO₂ 固体颗粒,为均一的有机无机杂化膜。



放大 5 万倍。

图 3 添加 TEOS 的杂化薄膜表面的 SEM 照片

2.2.2 杂化薄膜与尼龙的结合

研究表明,在热处理过程中,环氧基团可以与聚酰胺分子中的—NH₂ 发生反应^[2]。如图 4 所示,杂化薄膜中来自 GPTMS 的环氧端基可以与尼龙界面形成有效的化学键连接(其中 M 代表 Si 和 Ti)。另外,聚酰胺中的极性基团易与杂化薄膜上的—OH 形成氢键, C=O 也能与 Ti 或 Si 发生键合形成 C=O—Ti 或 C=O—Si 键^[8-9]。然而试验结果显示,当底涂剂中 GPTMS 比例较小时,界面粘接效果不好,这表明在该底涂体系中, C=O 未能与 Ti 或 Si 发生有效的键合,环氧基团的存在是底涂剂与尼龙界面结合的主要原因。

应^[10]。因此,杂化薄膜层与硅橡胶的结合作用可能来自于以下两个方面:一是硅橡胶中 Si—H 与杂化膜中 Si—OH 的作用,二是 Si—H 水解生成的 Si—OH 与杂化膜中 Si—OH 的作用。Si—H

与 Si—OH 的结合在常温下就能发生,但试验结果显示,当温度低于 120 ℃ 时,硅橡胶/尼龙界面结合力较弱,试验中也发现,在常温下即使放置 24 h 两者也难以有效结合。这表明杂化薄膜与硅橡胶的结合并不是来自 Si—H 与 Si—OH 之间的反应。

在热硫化过程中,一方面含氢硅氧烷与乙烯基硅橡胶之间发生加成反应使硅橡胶硫化;另一

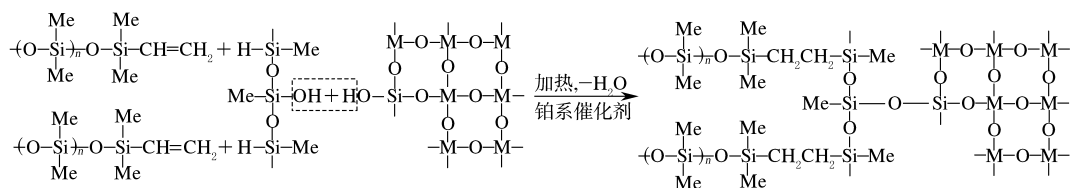
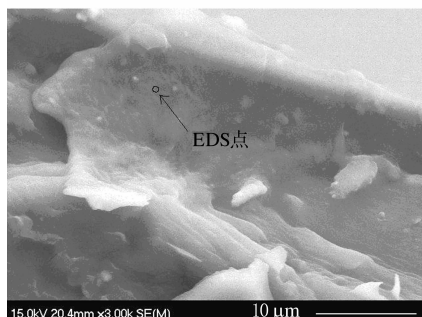


图 5 杂化薄膜与硅橡胶结合反应式

也发现,将底涂剂涂抹在硫化好的硅橡胶表面,则无法起到增粘作用,这是由于硅橡胶在热硫化过程中, $\text{Si}-\text{OH}$ 之间会发生脱水缩合反应,失去了 $\text{Si}-\text{OH}$ 的硅橡胶表面无法再与杂化薄膜之间产生有效的化学键合。

2.2.4 物理嵌合作用

由于底涂料中含有大量溶剂,因此,在尼龙与底涂料接触过程中会发生底涂料向尼龙中渗透的现象,底涂料与尼龙结合界面的扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱仪(EDS)分析分别如图6和7所示。从图6和7可以看出,在尼龙和杂化薄膜之间并没有形成明显分界,并且在尼龙基体表面下约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 处,检测到少量的Ti。这表明杂化薄膜层与尼龙的结合并不仅仅局限在两者表面,而是存在于表面一定深度的范围内。由于杂化薄膜深入到尼龙内部,因此,两者之间可以形成有效的物理嵌合。



放大 3 000 倍。

图 6 底涂剂/尼龙界面的 SEM 照片

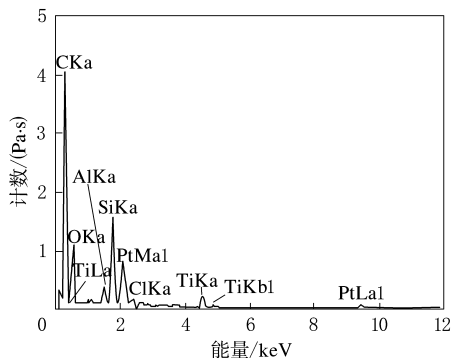


图 7 底涂剂/尼龙界面的 EDS 分析结果

3 结论

(1) 当底涂剂中 GPTMS/TBT/TEOS 质量比为 1 : 0.7 : 1 时, 可以形成均匀致密的有机无机杂化薄膜, 该薄膜以 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 为骨架, 同时含有未反应的 $\text{Si}-\text{OH}$ 和环氧基团。

(2) 加成型硅橡胶与尼龙界面粘接力的改善来自于两者与有机无机杂化薄膜之间的化学键合作用。在热硫化过程中, 杂化薄膜表面的 Si-OH 与硅橡胶表面的 Si-OH 发生脱水缩合, 从而形成与硅橡胶的良好键合。杂化薄膜表面的环氧基团与尼龙中的胺基发生开环加成反应, 从而形成与尼龙的良好结合。由于杂化薄膜与硅橡胶和尼龙的化学键合作用均需要在一定的温度下完成, 因此, 提高热硫化温度, 有利于提高两者之间的结合强度。

(3) 杂化薄膜与尼龙的化学键合作用深入到

尼龙表面层以下区域,由于物理嵌合作用的辅助,使两者具有更优的结合力。

参考文献:

- [1] Arvid K, Erich P. Primer for Heat-curable Silicone Elastomer [P]. USA: USP 7 575 655, 2006-09-21.
- [2] Yves G, Sylvie M. Method for Production of a Sealed Coating for Surfaces of Buildings Comprising a Cross-linked Sealed Silicone Membrane, Adhesive and Ready-to-use Kit for Application of Said Method [P]. USA: USP 7 410 703, 2004-11-25.
- [3] Edwin R E. Fluorosilicone Primer Free of Volatile Organic Compounds [P]. USA: USP 6 362 262, 2002-03-02.
- [4] 敬承斌, 赵修建, 陈文梅, 等. SiO_2 对 TiO_2 薄膜性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(1): 177-180.
- [5] Machida M, Norimoto K, Watanabe T, et al. The Effect of SiO_2 Addition in Super-hydrophilic Property of TiO_2 Photocatalyst [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(11): 2569-2574.
- [6] Smitha V S, Manjumol K A, Baiju K V, et al. Sol-Gel Route to

Synthesize Titania-Silica Nano Precursors for Photoactive Particulates and Coatings [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010, 54(2): 203-211.

- [7] Almeida R M, Christensen E E. Crystallization Behavior of SiO_2 - TiO_2 Sol-Gel Thin Films [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 8(1-3): 409-413.
- [8] Benjamin L, Natacha K, Marco F, et al. Understanding Crystallization of Anatase into Binary SiO_2 / TiO_2 Sol-Gel Optical Thin Films: An in Situ Thermal Ellipsometry Analysis [J]. Journal of Physical Chemistry, 2011, 115(7): 3115-3122.
- [9] 杨阳, 吕磊, 刘立柱. 聚酰亚胺/二氧化硅-二氧化钛杂化薄膜的制备与表征 [J]. 绝缘材料, 2007, 40(2): 4-6.
- [10] 葛建芳, 卢凤纪. 铂催化含氢硅氧烷脱氢及其对硫化硅橡胶电气性能的影响 [J]. 绝缘材料, 2002, 35(1): 26-28.
- [11] 来国桥, 幸松民. 有机硅产品合成工艺及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 340.
- [12] 张勤远, 姜中宏. 有机改性光功能固态凝胶基质材料的制备与性能研究 [J]. 无机材料学报, 1998, 13(2): 145-151.

收稿日期: 2014-05-28

废橡胶利用正经历环保蜕变

中图分类号: TQ330.56; X783.3 文献标志码: D

2014年9月27日,从山东临沂召开的2014全国废橡胶利用信息与技术交流研讨会上传出消息,新环保法将于2015年正式施行,保护环境成为废橡胶综合利用行业新的历史使命;废橡胶利用行业正在转变观念,革新生产,制定环保型再生胶自律规范,让人们眼中“傻大黑”的废橡胶产业蜕变成环保的新产业。

中国橡胶工业协会废橡胶综合利用分会曹庆鑫秘书长称,我国是世界废橡胶(含废旧轮胎)产生量最大的国家之一,以前不少废橡胶被用于小土炼油,但由于国家严厉打击利用废橡胶和废旧轮胎非法“土炼油”,并取得显著成效,因此目前废橡胶利用以生产再生胶、胶粉为主。

2013年央视曝光了无序、不规范从事废橡胶回收利用存在的脏乱差现象,与发展中的废橡胶综合利用行业格格不入、触目惊心。废橡胶利用行业决心打一场环保翻身仗。2014年5月23日,行业对第一批符合《轮胎翻新行业准入条件》、《废轮胎综合利用行业准入条件》的23家企业进行了公告。

据了解,环保型再生胶自律规范即将出台。近几年,由于再生胶产品进入强调物性指标误区,70%以上的再生胶产品在高强力、复原橡胶概念

的误导下,采用污染环境、污染产品的煤焦油系列软化剂等不环保原材料,使再生胶中多环芳烃含量严重超标。为使再生胶产品满足使用安全要求,同时符合欧盟 REACH 法规重金属、多环芳烃限量规定,满足国内外橡胶企业的需求,再生胶行业着手制定自律标准,淘汰有毒有害煤焦油软化剂。2014年6月环保型再生胶自律规范标准程序制定已经启动,将于2014年12月份完成。

根据环保部、工信部等的要求,推动行业再生胶脱硫、胶粉塑化设备工艺转型升级的关键是改变脱硫工艺。目前安全环保的脱硫方式已经深入人心,再生胶行业制定了改变脱硫方式的时间表,并且中国常压连续脱硫设备和工艺已经冲出亚洲,走向世界。破碎(粉碎)是处理废轮胎的第一道工序。目前,我国85%的废轮胎处理依然使用“小三件”(下圈机、切条机、切块机),但部分企业已经率先选择了国家标准推荐的轮胎破碎粉碎设备,推动了行业淘汰污染环境的“小三件”,实现工业联动化、生产自动化,提升废轮胎处理整体水平。

曹庆鑫认为,2015年是我国橡胶工业由大向强转变的重要时期。废橡胶利用将与国际接轨,强化保护环境与资源再生同行,协同中国向世界橡胶工业强国迈进。

(摘自《中国化工报》,2014-09-30)