



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103254665 A

(43) 申请公布日 2013.08.21

(21) 申请号 201310177798.2

(22) 申请日 2013.05.14

(71) 申请人 兴清永宝(北京)科技有限公司  
地址 100080 北京市海淀区海淀大街3号1  
幢801室-810L-033

(72) 发明人 陈克新 刘荣翹 崔巍

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理  
有限公司 11246

代理人 陈波

(51) Int. Cl.

C09C 3/12(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

硅烷偶联剂组合物及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了属于无机粉体改性技术领域一种硅烷偶联剂组合物及其制备方法和用途。本发明中的硅烷偶联剂组合物包括至少一种硅烷偶联剂和超高分子量的含硅和氧的聚合物,其中超高分子量的含硅和氧的聚合物的通式为 $Si_xO_yR_z$ ,R是末端基团。采用本发明提供的硅烷偶联剂组合物改性无机粉体:使得无机粉体粒子之间相对运动的摩擦降低,提高粉体流动性,使用物理方法配合化学法同时进行无机粉体改性;使得无机粒子之间存在纳米尺寸空气层,使得粉体流动更加容易;可阻止粉体相互接近,有效防止结团;可使用现有无机粉体表面处理设备及工艺,而无需特殊的设备和附加的生产工艺成本降低,尤其适合处理玻纤粉、滑石粉、碳粉、粉体涂料、云母等。

1. 一种硅烷偶联剂组合物,其特征在于,包括至少一种硅烷偶联剂和超高分子量的含硅和氧的聚合物,其中所述超高分子量的含硅和氧的聚合物的通式为  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{R}_z$ , R 是末端基团,选自羟基、烷基、烯烷基、芳香基、胺基、硫醚基、炔基、丙烯酰氧基和异氰酸酯基中的一种或一种以上;除了末端基团外,所述超高分子量的含硅和氧的聚合物中只有 Si-O 键, x、y 和 z 的取值使得所述超高分子量的含硅和氧的聚合物的分子量为  $9 \times 10^4 \sim 7 \times 10^8$ ;所述超高分子量的含硅和氧的聚合物与硅烷偶联剂的摩尔比为  $4.7 \times 10^{-6} \sim 2.8 \times 10^{-2}/4$ 。

2. 如权利要求 1 所述的硅烷偶联剂组合物,其特征在于,所述硅烷偶联剂的通式为  $\text{X}_n\text{SiY}_m$ ,  $n+m=4$ , X 为能与有机材料发生化学结合的有机官能团,选自羟基、烷基、烯烷基、芳香基、胺基、硫醚基、炔基、丙烯酰氧基和异氰酸酯基中的一种或一种以上;Y 为能与无机材料发生化学结合的反应基团,选自烷氧基、卤基、胺基、炔基的一种或一种以上。

3. 如权利要求 2 所述的硅烷偶联剂组合物,其特征在于,所述硅烷偶联剂的通式中 X 选自乙烯基、环氧基、苯乙烯基、异丁烯基、丙烯基、氨基、脲基、氯丙基、巯基、硫化基中的一种或一种以上, Y 选自甲氧基、乙氧基、氯基、胺基、甲基中的一种或一种以上。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的硅烷偶联剂组合物,其特征在于,所述硅烷偶联剂为乙烯基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、二甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷或  $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷。

5. 如权利要求 1 所述的硅烷偶联剂组合物,其特征在于,所述超高分子量的含硅和氧的聚合物为三维球形聚合物,从中心到分子末端的空间距离为  $2 \sim 50\text{nm}$ ,分子末端含有 Si-R 基团, R 选自羟基、烷基、烯烷基、芳香基、胺基、硫醚基、炔基、丙烯酰氧基和异氰酸酯基中的一种或一种以上。

6. 如权利要求 1-5 中所述任一项的硅烷偶联剂组合物,其特征在于,所述硅烷偶联剂组合物还包括一种或一种以上有机溶剂。

7. 如权利要求 6 所述的硅烷偶联剂组合物,其特征在于,所述有机溶剂的沸点为  $30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 。

8. 如权利要求 6 所述的硅烷偶联剂组合物,其特征在于,所述有机溶剂为丁酮、异丙醇、甲苯、六甲基二硅氧烷的一种或一种以上。

9. 如权利要求 6 所述的硅烷偶联剂组合物,其特征在于,所述有机溶剂在所述组合物中的含量为  $0.1 \sim 99.9\%$ 。

10. 制备权利要求 1~9 中任一项的硅烷偶联剂组合物的方法,其特征在于,将所述硅烷偶联剂组合物的各组分均匀混合并分散。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于,混合设备为磁力搅拌器、行星球磨机、高速搅拌机或 V 型混料机。

12. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于,先用有机溶剂将超高分子量的含硅和氧的聚合物分散,然后再与硅烷偶联剂进行均匀混合并分散。

13. 权利要求 1~9 中任一项所述的硅烷偶联剂组合物改善无机粉体流动性的用途。

14. 如权利要求 13 所述的用途,其特征在于,所述无机粉体为玻纤、碳纤维、滑石粉、碳粉、云母、氧化物粉体、氮化物粉体、碳化物粉体或碳氮化物粉体。

## 硅烷偶联剂组合物及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机粉体改性技术领域,具体涉及用于无机粉体改性的硅烷偶联剂组合物,特别是一种能在无机粉体表面形成纳米构造的硅烷偶联剂组合物,通过其对无机粉体的表面进行处理能有效改善无机粉体的流动性,尤其适合处理玻纤粉、滑石粉、碳粉、粉体涂料、云母等。

### 背景技术

[0002] 硅烷偶联剂能改变无机粉体的表面化学性质,在工业上已有悠久历史。通过使用硅烷偶联剂,可在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”,把两种性质悬殊的材料连接在一起提高复合材料的性能和增加粘接强度的作用。

[0003] 硅烷偶联剂的这一特性最早应用于玻璃纤维增强塑料(玻璃钢)上,作玻璃纤维的表面处理剂,使玻璃钢的机械性能、电学性能和抗老化性能得到很大的提高,在玻璃钢工业中的重要性早已得到公认。目前,硅烷偶联剂的用途已从玻璃纤维增强塑料(FRP)扩大到玻璃纤维增强热塑性塑料(FRTP)用的玻璃纤维表面处理剂、无机填充物的表面处理剂以及密封剂、树脂混凝土、水交联性聚乙烯、树脂封装材料、壳型造型、轮胎、带、涂料、胶粘剂、研磨材料(磨石)及其它的表面处理剂。

[0004] 但硅烷偶联剂用于无机粉体表面处理还存在下述问题:1)普通硅烷偶联剂只能对被处理无机粉体进行分子级别的化学改性,不能改变粉体表面的纳米级别的几何构造。因此,普通硅烷偶联剂对降低粉体粒子间的摩擦,提高粉体流动性方面并不是十分理想。2)普通硅烷偶联剂处理后的粉体容易结团,不能长期存放。随着无机粉体技术工业化的不断发展,对硅烷偶联剂也提出了更高的要求,如何在原有硅烷偶联剂处理的基础上进一步提高改性粉体的流动性已成为无机粉体处理领域的关键问题,与此同时,能否有效解决无机粉体改性后存放结团等问题也日益成为评价硅烷偶联剂性能的重要标准之一。

### 发明内容

[0005] 基于上述现有技术存在的不足,本发明提供一种硅烷偶联剂组合物及其制备方法和用途,能有效地改善无机粉体的流动性,并且经长期存放无结团现象。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种硅烷偶联剂组合物,包括至少一种硅烷偶联剂和超高分子量的含硅和氧的聚合物,其中所述超高分子量的含硅和氧的聚合物的通式为  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{R}_z$ , R 是末端基团,选自羟基、烷基、烯烷基、芳香基、胺基、硫醚基、炔基、丙烯酰氧基和异氰酸酯基中的一种或一种以上;除了末端基团外,所述超高分子量的含硅和氧的聚合物中只有 Si-O 键, x、y 和 z 的取值使得所述超高分子量的含硅和氧的聚合物的分子量为  $:9 \times 10^4 \sim 7 \times 10^8$ , 所述超高分子量的含硅和氧的聚合物与硅烷偶联剂的摩尔比为  $:4.7 \times 10^{-6} / 4 \sim 2.8 \times 10^{-2} / 4$ 。

[0008] 所述硅烷偶联剂的通式为  $\text{X}_n\text{SiY}_m$ ,  $n+m=4$ , X 为能与有机材料发生化学结合的有机官能团,选自羟基、烷基、烯烷基、芳香基、胺基、硫醚基、炔基、丙烯酰氧基和异氰酸酯基中

的一种或一种以上;Y 为能与无机材料发生化学结合的反应基团,选自烃氧基、卤基、胺基、羟基的一种或一种以上。

[0009] 优选的,所述硅烷偶联剂的通式中,X 选自乙烯基、环氧基、苯乙烯基、异丁烯基、丙烯基、氨基、脲基、氯丙基、巯基、硫化基中的一种或一种以上,Y 选自甲氧基、乙氧基、氯基、胺基、甲基中的一种或一种以上。

[0010] 优选的,所述硅烷偶联剂为乙烯基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、二甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷或  $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷。

[0011] 所述超高分子量的含硅和氧的聚合物为三维球形聚合物,从中心到分子末端的空间距离为 2~50nm,分子末端含有 Si-R 基团,R 选自羟基、烷基、烯烷基、芳香基、胺基、硫醚基、炔基、丙烯酰氧基和异氰酸酯基中的一种或一种以上。

[0012] 可选的,所述硅烷偶联剂组合物还包括一种或一种以上有机溶剂。

[0013] 所述有机溶剂的沸点为 30℃~200℃。

[0014] 优选的,所述有机溶剂为丁酮、异丙醇、甲苯、六甲基二硅氧烷的一种或一种以上。

[0015] 所述有机溶剂在所述组合物中的含量为 0.1~99.9%。

[0016] 制备上述硅烷偶联剂组合物的方法,将所述硅烷偶联剂组合物的各组分均匀混合并分散。

[0017] 其中,混合设备为磁力搅拌器、行星球磨机、高速搅拌机或 V 型混料机。

[0018] 优选的,先用有机溶剂将超高分子量的含硅和氧的聚合物分散,然后再与硅烷偶联剂进行均匀混合并分散。

[0019] 上述硅烷偶联剂组合物改善无机粉体流动性的用途。

[0020] 所述无机粉体为玻纤、碳纤维、滑石粉、碳粉、云母、氧化物粉体、氮化物粉体、碳化物粉体或碳氮化物粉体。

[0021] 本发明的硅烷偶联剂组合物同时包含硅烷偶联剂和超高分子量的含硅和氧的聚合物,采用该组合物处理无机粉体时,既可以通过普通硅烷偶联剂对无机粉体的表面进行化学改性,同时宏观表现为纳米颗粒的超高分子量的含硅和氧的聚合物也可连接到无机粉体的表面,在无机粉体表面形成纳米构造,从而对无机粉体的表面进行了物理改性。因此,采用本发明提供的硅烷偶联剂组合物改性无机粉体有以下几方面的优势:1) 含硅和氧的聚合物形成的球形聚合物在无机粉体的表面有滑轮作用,使得无机粉体粒子之间相对运动的摩擦降低,提高粉体流动性,使用物理方法配合化学法同时进行无机粉体改性。2) 由于粉体表面的含硅和氧的聚合物形成的球形聚合物的存在,使得无机粒子之间存在纳米尺寸空气层,使得粉体流动更加容易。3) 含硅和氧的聚合物形成的球形聚合物位于无机粉体的表面,可阻止粉体相互接近,有效防止结团。4) 可以在进行传统硅烷偶联剂处理的同时附着球形聚合物,因此可使用现有无机粉体表面处理设备及工艺,而无需特殊的设备和附加的生产工艺,因此可将成本控制较低。

## 具体实施方式

[0022] 为便于理解,下面结合具体制作例、实施例、对比例对本发明作进一步说明。

[0023] 含硅和氧的聚合物的制备过程通过制作例表示:

[0024] 制作例 1:将四乙氧基硅烷溶于去离子水和异丙醇的混合液中,加入氨水聚合,用异丙醇置换并浓缩得到固含量为 30%分散在溶剂 IPA 中含硅和氧的聚合物 1,经凝胶渗透色谱(GPC)测试,得到含硅和氧的聚合物 1 的分子量约为  $7 \times 10^5$ ,在扫描电子显微镜下观察其为分子半径约 10nm 三维球形聚合物颗粒。

[0025] 制作例 2:将福州三邦硅材料有限公司制的 10nm 酸型硅溶胶用异丙醇置换后调成固含量 30% 的溶液,再以硅氧聚合物含量为基准加入 10% 的苯基三甲氧基硅烷进行表面处理得到分散在异丙醇中的含硅和氧的聚合物 2,可对其减压除去溶剂后得到含硅和氧的聚合物 2,经凝胶渗透色谱(GPC)测试,得到含硅和氧的聚合物 2 的分子量约为  $7 \times 10^5$ ,在扫描电子显微镜下观察其为分子半径约 10nm 三维球形聚合物颗粒。

[0026] 制作例 3:将浙江宇达化工有限公司制的 10nm 酸型硅溶胶用异丙醇置换后调成固含量 30% 的分散液,再以硅溶胶含量为基准加入 10% 的  $\gamma$ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷进行表面处理得到分散在异丙醇中的含硅和氧的聚合物 3,可对其减压除去溶剂后得到含硅和氧的聚合物 3,经凝胶渗透色谱(GPC)测试,得到含硅和氧的聚合物 3 的分子量约为  $7 \times 10^5$ ,在扫描电子显微镜下观察其为分子半径约 10nm 三维球形聚合物颗粒。

[0027] 制作例 4:将中国科学院上海应用物理研究所制的 100nm 酸型硅溶胶用异丙醇置换后调成固含量 30% 的溶液,再以硅溶胶含量为基准加入 3% 的苯基三甲氧基硅烷进行表面处理得到分散在异丙醇中的含硅和氧的聚合物 4,可对其减压除去溶剂后得到含硅和氧的聚合物 4,经凝胶渗透色谱(GPC)测试,得到含硅和氧的聚合物 4 的分子量约为  $7 \times 10^8$ ,在扫描电子显微镜下观察其为分子半径约 100nm 三维球形聚合物颗粒。

[0028] 将上述制作例所获得的含硅和氧的聚合物用于制备本发明的硅烷偶联剂组合物:

[0029] 实施例 1:将二甲基二甲氧基硅烷和制作例 1 获得的分散在溶剂 IPA 中的含硅和氧的聚合物 1 按二甲基二甲氧基硅烷 / 含硅和氧的聚合物 1 为摩尔比 4/ ( $7.0 \times 10^{-3}$ )配成溶液后得到实施例 1 的硅烷偶联剂组合物。

[0030] 实施例 2:将二甲基二甲氧基硅烷和制作例 1 获得的含硅和氧的聚合物在溶剂 MEK 的存在下按二甲基二甲氧基硅烷 / 含硅和氧的聚合物 1 为摩尔比 4/ ( $4.7 \times 10^{-4}$ )配成溶液,减压除去溶剂后得到实施例 2 的超高分子硅烷偶联剂。

[0031] 实施例 3:将二甲基二甲氧基硅烷和制作例 2 获得的分散在异丙醇中的含硅和氧的聚合物 2 按二甲基二甲氧基硅烷 / 含硅和氧的聚合物 2 为摩尔比 4/ ( $4.7 \times 10^{-4}$ )配成溶液,减压除去溶剂后得到实施例 3 的硅烷偶联剂组合物。

[0032] 实施例 4:将二甲基二甲氧基硅烷和制作例 3 获得的分散在异丙醇中的含硅和氧的聚合物 3 按二甲基二甲氧基硅烷 / 含硅和氧的聚合物 3 为摩尔比 4/ ( $4.7 \times 10^{-4}$ )配成溶液后得到实施例 4 的硅烷偶联剂组合物。

[0033] 实施例 5:将  $\gamma$ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和制作例 2 获得的含硅和氧的聚合物 2 按  $\gamma$ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 / 含硅和氧的聚合物 2 为摩尔比 4/ ( $4.7 \times 10^{-4}$ )配成溶液后得到实施 5 的硅烷偶联剂组合物。实施例 6:将  $\gamma$ - 氨丙基三甲氧基硅烷和制作例 2 获得的分散在异丙醇中的含硅和氧的聚合物 2 按  $\gamma$ - 氨丙基三甲氧基硅烷 / 含硅和氧的聚合物 2 为摩尔比 4/ ( $4.7 \times 10^{-4}$ )配成溶液后得到实施例 6 的硅烷偶联剂组合物。

[0034] 实施例 7:将实施例 3 的组合物用甲苯稀释至固含量 30% 得到实施例 7 的硅烷偶联剂组合物。

[0035] 实施例 8:将实施例 3 的组合物用六甲基二硅氧烷稀释至固含量 30% 得到实施例 8 的硅烷偶联剂组合物。

[0036] 实施例 9:将二甲基二甲氧基硅烷和制作例 4 获得的分散在异丙醇中的含硅和氧的聚合物 4 按二甲基二甲氧基硅烷 / 含硅和氧的聚合物 3 为摩尔比 4/ ( $7.0 \times 10^{-5}$ ) 配成溶液后得到实施例 9 的硅烷偶联剂组合物。

[0037] 实施例 10: 将二甲基二甲氧基硅烷和制作例 1 获得的分散在溶剂 MEK 中的含硅和氧的聚合物 1 按二甲基二甲氧基硅烷 / 含硅和氧的聚合物 1 为摩尔比 4/ ( $2.8 \times 10^{-2}$ ) 配成溶液后得到实施例 10 的硅烷偶联剂组合物。

[0038] 本发明比较例提供一种传统普通硅烷偶联剂用于和实施例的硅烷偶联剂组合物进行无机粉体改性效果对比。

[0039] 本发明提供一种无机粉体经硅烷偶联剂改性处理后的评价方法:选取平均粒径  $0.6 \mu\text{m}$  的破碎石英粉,采用实施例和比较例的硅烷偶联剂作为表面处理剂,将所用石英粉及其 2%wt 的表面处理剂(不挥发物质含量)用高速搅拌机均匀混合进行粉体表面改性处理,然后在  $120^\circ\text{C}$  加热 1h 得到处理后粉体。还可将上述评价的处理粉体在  $40^\circ\text{C}$  相对湿度 80% 的条件下存放 72h 后再次测试其安息角,以评估经时后改性无机粉体结团情况。以(被测粉体安息角 / 经比较例处理后粉体安息角)  $\times 100$  做为参数评价其流动性,相对安息角越小,表明粉体的流动性越好。

[0040] 比较例:提供一种传统普通硅烷偶联剂用于和实施例的硅烷偶联剂组合物进行无机粉体改性效果对比。

[0041] 比较例 1:传统普通二甲基二甲氧基硅烷。

[0042] 比较例 2:传统普通  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷。

[0043] 比较例 3:传统普通  $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷。

[0044] 粉体流动性评价:

[0045] 评价 1:选取平均粒径  $0.6 \mu\text{m}$  的破碎石英粉,采用实施例 1、2、3、4、7、8、9、10 和比较例 1 的硅烷偶联剂作为表面处理剂,将所用石英粉及其 2%wt 的表面处理剂(不挥发物质含量)用高速搅拌机均匀混合进行粉体表面改性处理,然后在  $120^\circ\text{C}$  加热 1h 得到处理后粉体。所得处理后粉体的样品编号与实施例编号一致。

[0046] 使用高精度粉体安息角测试仪测定处理后粉体的安息角,以(经实施例处理后粉体安息角 / 经比较例 1 处理后粉体安息角)  $\times 100$  做为相对安息角,以此参数评价改性粉体流动性,评价结果列入表 1。

[0047] 评价 2:选取平均粒径  $0.6 \mu\text{m}$  的破碎石英粉,采用实施例 5 和比较例 2 的硅烷偶联剂作为表面处理剂,将所用石英粉及其 2%wt 的表面处理剂(不挥发物质含量)用高速搅拌机均匀混合进行粉体表面改性处理,然后在  $120^\circ\text{C}$  加热 1h 得到处理后粉体。

[0048] 使用高精度粉体安息角测试仪测定处理后粉体的安息角,以(经实施例处理后粉体安息角 / 经比较例 2 处理后粉体安息角)  $\times 100$  做为相对安息角,以此参数评价改性粉体流动性,评价结果列入表 2。

[0049] 评价 3:选取平均粒径  $0.6 \mu\text{m}$  的破碎石英粉,采用实施例 6 和比较例 3 的硅烷偶

联剂作为表面处理剂,将所用石英粉及其 2%wt 的表面处理剂(不挥发物质含量)用高速搅拌机均匀混合进行粉体表面改性处理,然后在 120℃ 加热 1h 得到处理后粉体。

[0050] 使用高精度粉体安息角测试仪测定处理后粉体的安息角,以(经实施例处理后粉体安息角 / 经比较例 3 处理后粉体安息角)×100 做为相对安息角,以此参数评价改性粉体流动性,评价结果列入表 3。

[0051] 评价 4 :将评价 2 的处理粉体在 40℃ 相对湿度 80% 的条件下存放 72h 后再次测试其安息角。以(被测粉体安息角 / 经比较例 2 处理后粉体安息角)×100 做为参数评价其流动性,评价结果列入表 4。

[0052] 表 1

样品编号	经实施例处理后粉体								经比较例 1 处理后粉体
	1	2	3	4	7	8	9	10	
相对安息角	75	71	72	77	69	71	82	87	100

[0054] 表 2

[0055]

样品	经实施例 5 处理后粉体	经比较例 2 处理后粉体
相对安息角	72	100

[0056] 表 3

[0057]

样品	经实施例 6 处理后粉体	经比较例 3 处理后粉体
相对安息角	90	100

[0058] 表 4

样品	经实施例 5 处理粉体经时后	经比较例 2 处理粉体经时后	经比较例 2 处理后粉体
相对安息角	75	120	100

[0060] 从以上结果可以明显的看出,采用本发明的硅烷偶联剂组合物处理的无机粉体相比于用传统的硅烷偶联剂处理的无机粉体具有较小的相对安息角,这表明,采用本发明的硅烷偶联剂组合物处理的无机粉体相比而言具有较好的流动性,而且从表 2 和 4 中还可以明显的看出,用本发明的硅烷偶联剂组合物处理的无机粉体经过长时间的存放之后仍然具有较好的流动性,这表明其没有发生结团现象,而采用传统硅烷偶联剂处理的无机粉体经过一定时间的存放流动性明显变差,证明其存在明显的结团现象。