

# 硅烷偶联剂表面改性沥青阻燃剂

陈辉强, 郝培文

(长安大学 道路结构与材料交通部重点实验室, 西安 710064)

**摘要:**介绍了硅烷偶联剂表面改性沥青阻燃剂的原理和方法, 确定了其最佳用量; 通过红外光谱、热重分析等手段, 对表面改性前后沥青阻燃剂的结构与性能进行了表征; 研究了表面改性前后沥青阻燃剂的分散效果; 对比分析了表面改性对沥青阻燃剂亲油性和亲水性的影响。结果表明, 硅烷偶联剂与沥青阻燃剂发生了明显的物理化学作用, 降低了沥青阻燃剂的表面极性, 其最佳用量为沥青阻燃剂的 0.95%; 表面改性增强了沥青阻燃剂的热稳定性、分散性和亲油性, 从而改善了沥青阻燃剂与沥青的相容性。

**关键词:**硅烷; 沥青阻燃剂; 偶联剂; 表面改性

中图分类号: TU535 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2009)03-0136-06

## Surface Modification of Fire-retardant Asphalt with Silane Coupling Agent

CHEN Hui-qiang, HAO Pei-wen

(Key Laboratory of Road Structure and Material of Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China)

**Abstract:** The theory and method of asphalt fire-retardant surface modified with silane coupling agent is introduced and the optimum silane dosage is determined. The structure and performance of asphalt fire-retardant before and after the surface modification is characterized through infrared spectrum and thermo gravimetric analysis. Dispersion effect of asphalt fire-retardant before and after the surface modification is studied and the influence of surface modification on the hydrophilicity and lipophilicity of asphalt fire-retardant is analysed contrastively. It is shown that obvious physical and chemical action occur between silane coupling agent and asphalt fire-retardant, which reduce the surface polarity of asphalt fire retardant with the optimum dosage of 0.95% for the asphalt fire retardant. And Surface modification strengthens the thermal stability, dispersibility and lipophilicity of asphalt fire-retardant so as to improve compatibility of asphalt and asphalt fire-retardant.

**Key words:** silanes; asphalt fire-retardant; coupling agent; surface modification

为了实现隧道铺装沥青阻燃的无卤化, 环保型的无机类阻燃改性剂成为了首选原材料。然而, 无机类的阻燃剂存在阻燃效率低、添加量大、极性以及与沥青相容性差等问题<sup>[1-3]</sup>。目前, 尽管国内外对沥青阻燃技术已经开展了大量研究, 但关于通过沥

青阻燃剂表面改性来改善其与沥青相容性的研究还未见报道。硅烷偶联剂是一种常用的表面改性剂, 主要用于高分子复合材料中无机填料表面改性, 并取得了较理想的效果。该文运用表面活性理论, 通过采用硅烷偶联剂<sup>[4-7]</sup>对自制的沥青阻燃改性剂进

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578016)

作者简介: 陈辉强(1974-), 男, 博士研究生, 主要从事隧道与桥梁工程研究, (E-mail) chqlxj@126.com。

郝培文(联系人), 男, 教授, 博士生导师, (E-mail) haopw@yahoo.com。

行表面改性的途径,以达到降低其表面极性、增强其与沥青相容性、提高阻燃效率以及降低用量等目的。

## 1 硅烷偶联剂的作用机理

相关研究认为<sup>[8-13]</sup>,硅烷偶联剂的作用机理包括化学键、氢键和物理吸附作用。从硅烷偶联剂的分子结构来看,硅烷偶联剂分子中含有两类不同的化学官能团,因此它的一端能与无机材料的羟基反应,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的结合在一起。该反应过程分为4步,第1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2步是硅醇之间脱水,缩合成Si-OH的低聚硅氧烷;第3步是低聚硅氧烷的Si-OH与极性较强的无机粉体表面上的羟基反应,形成氢键;第四步是在热作用下产生脱水及固化,达到与无机粉体形成牢固的共价键结合。

## 2 实验部分

### 2.1 主要原料与设备

沥青阻燃改性剂(自制);硅烷偶联剂 KH550(上海耀华化工厂);液体石蜡(广东省汕头市达濠精细化学品公司);高速混合机(四川成都永通机械设备有限公司);NDJ-1型旋转粘度计(上海天平仪器厂);5DXB傅利叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器公司);TGA/SDTA851型热重分析仪(瑞士Mettler-Toledo公司);kyky-1000型扫描电镜(中国科学院科学仪器厂)。

### 2.2 表面改性方法

先将自制的沥青阻燃改性剂(简称BFR)在105℃~110℃下烘干2h,再投入高速混合机搅拌。将计量好的硅烷偶联剂用乙醇稀释,在适当温度下均匀地喷洒到BFR上,搅拌至反应完全。经硅烷偶联剂表面改性的沥青阻燃改性剂,简称为BFR-Si。

### 2.3 降粘试验

将沥青阻燃改性剂BFR(BFR-Si)与液体石蜡按质量比1:1混合,测定混合体系粘度,以确定硅烷偶联剂的最佳用量。

### 2.4 红外光谱分析

采用5DXB傅利叶变换红外光谱仪测定沥青阻燃改性剂BFR(BFR-Si)的红外光谱谱图。

### 2.5 热重分析

采用TGA/SDTA851型热重分析仪测定沥青阻燃改性剂BFR(BFR-Si)的热重曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 硅烷最佳用量的确定

硅烷偶联剂处理无机填料的用量一般在0.5%~2.5%<sup>[14-16]</sup>,这主要取决于填料的性质及粒度、偶联剂的种类等因素。

为了确定硅烷的最佳用量,该研究采用降粘试验测定经不同剂量硅烷处理得到的沥青阻燃改性剂与液体石蜡(质量比1:1)混合体系粘度的方法来确定硅烷的最佳用量。分别用硅烷按BFR量的0%、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%和1.8%进行表面改性,得到BFR-Si系列,然后将BFR-Si系列分别与液体石蜡按1:1的比例组成混合体系,于25℃下测定各体系粘度如图1所示。

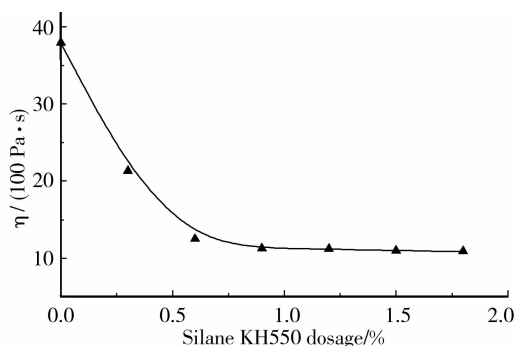


图1 BFR/石蜡体系粘度与硅烷用量关系图

测试结果表明,由于硅烷偶联剂改善沥青阻燃剂与液体石蜡的亲水性,当偶联剂的用量在0.6%以下时,BFR-Si/液体石蜡混合体系粘度随着硅烷偶联剂用量的增加而急剧下降。但硅烷偶联剂的用量介于0.6%~0.9%之间时,粘度下降趋势变缓;当硅烷偶联剂的用量超过0.9%之后,体系粘度基本不变。反映在降粘曲线上,则曲线呈现一拐点。根据这一现象,可以认为,在降粘曲线陡直下降的区间,随着硅烷偶联剂用量的增加,沥青阻燃剂颗粒表面逐渐被硅烷偶联剂分子覆盖,其表面极性逐渐由亲水性向亲油性过渡,体系粘度急剧下降;当硅烷偶联剂添加到某一点时(即曲线的拐点处),每个沥青阻燃剂颗粒表面已基本被硅烷偶联剂覆盖,这时硅烷偶联剂用量即为最佳用量;在拐点之后,继续增加的偶联剂只是分散在有机相中起稀释作用,对沥青阻燃剂表面改性作用不大,故此之后体系粘度下降

幅度很小,由拐点附近曲线取切线,切点的交点对应的偶联剂用量即为偶联剂最佳用量。据此,确定硅烷的合理用量应为为 0.95%。

### 3.2 红外光谱分析

先将 BFR-Si 用甲苯回流抽提 8 h,干燥,以除去物理吸附的硅烷,再用 KBr 压片制样,用 5DXB 傅利叶变换红外光谱仪测定其红外光谱,见图 2。

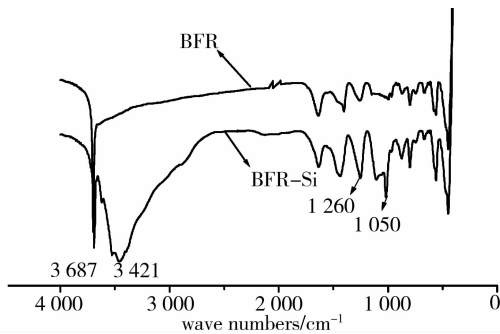


图 2 BFR 和 BFR-Si 的红外光谱图

对比可知,BFR-Si 和 BFR 都在  $3\ 680\ \text{cm}^{-1}$  附近出现了较强的吸收峰,这是羟基·OH 的特征峰,但是 BFR-Si 的峰强度明显弱于 BFR,表明 BFR-Si 中羟基·OH 数量有所减少,这是因为硅烷偶联剂与 BFR 中的羟基·OH 发生了化学键合,以新的化学键的形势存在于沥青阻燃剂表面。另外,BFR-Si 还在  $1\ 260\ \text{cm}^{-1}$  波数处附近和  $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$  波数附近处出现吸收峰,而这两个吸收峰正是本实验所采用的硅烷偶联剂中硅氧键之伸缩振动特征吸收峰;BFR-Si 还在  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  波数附近出现了较宽吸收峰,可能是硅烷偶联剂与 BFR 之间形成的分子键氢键的特征峰,由此可以确定硅烷偶联剂与 BFR 之间发生了化学作用,生成了新的化学键。

### 3.3 热重分析

将抽提后的 BFR-Si 置于 TGA/SDTA851 热重分析仪中,程序升温  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测试结果见图 3 和图 4。

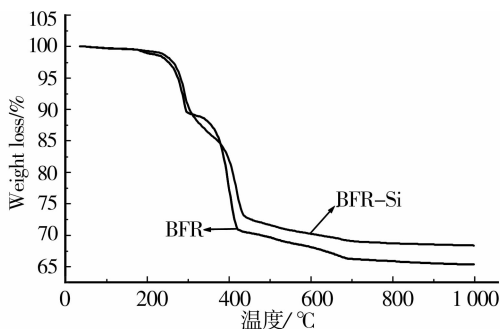


图 3 BFR 与 BFR-Si 的 TGA 曲线

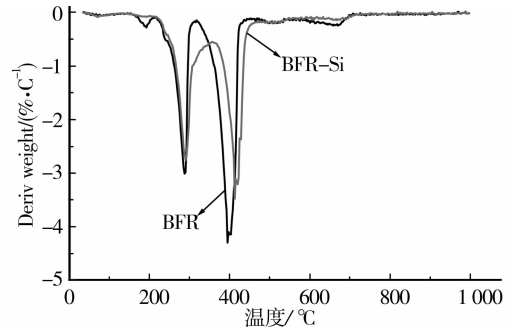


图 4 BFR 与 BFR-Si 的 DTG 曲线

TGA 曲线中出现了两个吸热峰,表明 BFR 和 BFR-Si 的热分解都是按两步进行的,其中 BFR 的第一步热分解是在  $287\ ^\circ\text{C}$  附近,第二步热分解是在  $400\ ^\circ\text{C}$  附近;BFR-Si 第一步分解也发生在  $287\ ^\circ\text{C}$  附近,第二步热分解是在  $418\ ^\circ\text{C}$  附近;很显然,尽管这两种沥青阻燃剂的第一个吸热峰差别很小,但是第二个吸热峰差异较大,与 BFR 相比,经硅烷偶联处理之后的 BFR-Si 第二个吸热峰对应的温度提高了近  $20\ ^\circ\text{C}$ ,表明硅烷表面偶联处理提高了沥青阻燃剂的热稳定性;

从 DTG 曲线可以直观地看出,经表面改性的沥青阻燃剂 BFR-Si,其分解吸热峰相对于 BFR 向高温方向发生漂移,通过 BFR-Si 燃烧反应放热峰的峰温漂移变化的大小,可以判断经偶联剂处理后 BFR-Si 的热稳性。BFR-Si 峰温向高温漂移,说明表面改性延迟了反应速度迅速增长的时间,BFR-Si 的热稳定性增加,向高温漂移越多,则其热稳定性越好。分析其原因,可能是因为偶联剂与沥青阻燃剂表面形成了新的高键能的化学键(如分子间氢键等),故其热稳性有所提高。

### 3.4 分散性实验

BFR-Si 在沥青基体中的分散程度直接影响到沥青的性能,所以表面改性的最终目的是为了提提高 BFR-Si 在沥青基体中的分散性和相容性,这是它是否具有实用意义的关键和难点。极性粒子易分散于能与之润湿的极性介质中,而不易分散于非极性介质中;反之,非极性粒子易分散于能与之润湿的非极性介质中。粒子在介质中如果难于分散,从表面能考虑,它必然易于聚集。

3.4.1 溶剂沉降法 对于 BFR 和 BFR-Si 的分散性,沉降实验是主要的表征手段之一。实验分别选用水、苯乙烯和液体石蜡作为溶剂,进行相容性比较实验,实验结果见表 1。

表1 沥青阻燃改性剂的分散性试验结果

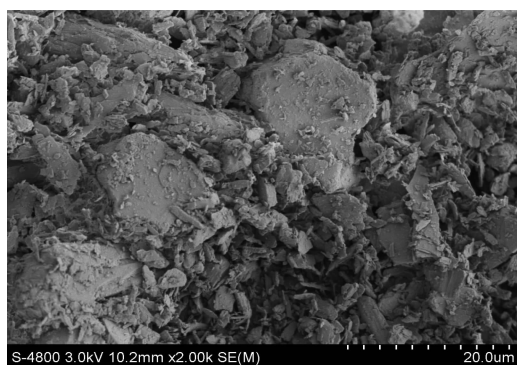
溶剂	BFR	BFR-Si
水	++	-
苯乙烯	--	+
液体石蜡	--	+

++:分散性很好;+:分散性较好;-:分散性较差;--:分散性很差

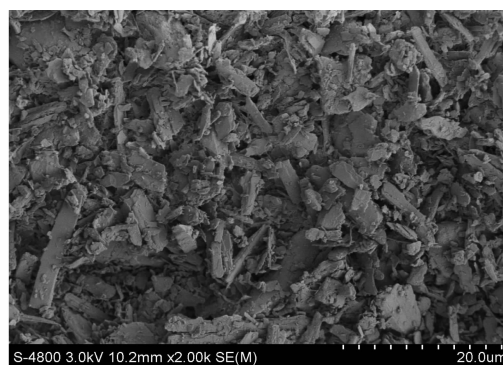
在水中,由于BFR本身亲水的性质和片层间的电荷排斥效应,它的分散性较好。而BFR-Si,由于表面活性硅烷离子在BFR-Si晶层中的吸附,除了扩大BFR-Si的层间距外还堵塞了水的吸附中心,与分散介质接触的部分为有机链,因而表现为疏水性,同时使BFR-Si在有机溶剂中表现出高分散性形成凝

胶。在苯乙烯单体和石蜡中,BFR几乎没有分散,体积也没有膨胀;而BFR-Si一方面颗粒以及片层间的相互作用力得到降低,另一方面表面极性降低,其亲油疏水性也体现出来,所以在有机溶剂中的分散性大大提高。沉降实验还表明,与BFR相比,BFR-Si与有机物的相容性得到了极大提高。

3.4.2 电镜扫描形貌观察法 沥青改性剂在干态下的分散状况是其在沥青基体中能否良好分散的基础。BFR粒径较小,表面能较高,极易团聚;经硅烷偶联剂对其表面改性,能有效地降低表面能,提高沥青阻燃剂的分散性。为了直观地研究表面改性剂对沥青阻燃剂在干态下分散性的影响,我们对BFR和BFR-Si进行了SEM观察,其结果如图5、6所示。

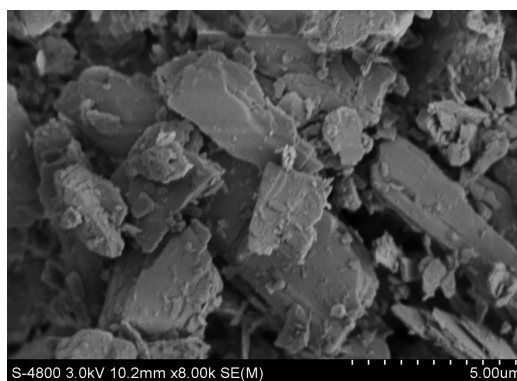


(a) BFR

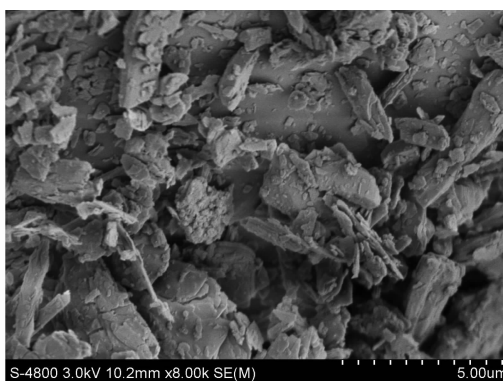


(b) BFR-Si

图5 BFR和BFR-Si粒子放大2000倍的SEM照片



(a) BFR



(b) BFR-Si

图6 BFR和BFR-Si粒子放大8000倍的SEM照片

结果表明,BFR主要以团聚的形式存在,而BFR-Si粒子在干态下基本以单个的颗粒形式存在,团聚的现象消失了,表明硅烷分子均能有效降低BFR-Si粉体的表面能,从而提高BFR-Si在干态下的分散性,这有助于改善BFR-Si在沥青基体中的分散性。

### 3.5 表面改性对沥青阻燃剂的吸水吸油性能的影响

3.5.1 表面改性对沥青的吸水性能的影响 将适量BFR和BFR-Si在100℃烘箱中恒温5h,充分除去其间的微量水份,并真空冷却至室温,称重,并设此时初始质量为 $m_0$ ,在相对湿度为90%左右的气氛中进行10d连续观察,记录第1d、第5d和第10d的质量,分别表示为 $m_1$ 、 $m_5$ 和 $m_{10}$ ,则第1d的吸

水率可表示为:  $X_w = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$ , 以此类推。分别测定 BFR 和 BFR-Si 的吸水性能, 测试结果列于表 2。

表 2 BFR 和 BFR-Si 的吸水率/%测试结果

样品种类	BFR	BFR-Si
第 1 d	0.48	0.28
第 5 d	0.53	0.31
第 10 d	0.56	0.32

由此可知, 通过硅烷偶联剂的表面改性, 硅烷偶联剂覆盖在沥青阻燃剂颗粒表面, 使其表面变为疏水性, 其吸水率明显降低。

### 3.5.2 表面改性对沥青阻燃剂的吸油性能的影响

吸油值的测定方法: 准确称取一定量的 BFR-Si (BFR), 置于玻璃板上, 用已知重量的盛有邻苯二甲酸二辛脂 (简称 DOP) 的滴瓶滴加 DOP, 同时用调刀不断进行翻动研磨, 起初试样成分散状, 后逐渐成团直至全部被 DOP 浸润, 并形成一整团即为终点, 精确称取滴瓶质量。以每 100 g BFR-Si (BFR) 吸收 DOP 的质量 (g) 表示吸油值  $X_o$ , 按下式进行计算:

$$X_o = (m_1 - m_2) / m \times 100$$

式中:  $m_1$  为滴加 DOP 之前滴瓶和 DOP 的质量, g;  $m_2$  为滴加 DOP 之后滴瓶和 DOP 的质量, g;  $m$  为试样质量, g。

用邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 代替邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 重复上述试验, 所得测定结果如表 3 所示。

表 3 BFR 和 BFR-Si 的吸油值 (g/100g) 的测试结果

样品种类	BFR	BFR-Si
DBP	42	30
DOP	40	29

由于吸油量除受填料颗粒表面性能、比表面积影响外, 更主要取决于填料颗粒之间的空隙容积, 即填料粒子的聚集程度。由表 3 可知, 与 BFR 相比, BFR-Si 的吸油量明显下降, 这表明经改性后, BFR-Si 表面能明显降低, 聚集态颗粒减少, 颗粒间的空隙容积减少, 更多 BFR-Si 颗粒的分散成低聚态或原生态, 分散程度得以提高。

## 4 结 论

对自行开发出的沥青阻燃剂表面改性进行了系统研究, 主要获得以下结论:

1) 通过研究硅烷用量对沥青阻燃剂/液体石蜡体系粘度的影响, 确定了 0.95% (以沥青阻燃剂为基准) 作为硅烷的最佳用量。

2) 硅烷对沥青阻燃剂的表面改性, 沥青阻燃剂与硅烷偶联剂之间发生了化学作用。

3) 硅烷对沥青阻燃剂的表面改性, 降低了沥青阻燃剂的表面极性, 改善了其分散性。

4) 硅烷对沥青阻燃剂的表面改性, 提高了沥青阻燃剂的热稳定性。

5) 硅烷对沥青阻燃剂的表面改性, 增强了沥青阻燃剂的亲油性, 降低了其亲水性, 从而提高了沥青阻燃剂与沥青之间的相容性。

### 参考文献:

- [1] 陈辉强, 郝培文. 阻燃改性沥青的研发及其混合料的性能评价[J]. 武汉理工大学学报, 2008 (12): 58-62. CHEN HUI-QIANG, HAO PEI-WEN. Development of the modified fire-retardant asphalt and performance evaluation on its mixture [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008 (12): 58-62.
- [2] WEBER M. Mineral flame retardants—overview and future trends[J]. Ind Miner, 2000(2):19-28.
- [3] SHUIYU LU, IAN HAMERTON. Recent development in the chemistry of halogen free flame retardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002 (8): 1661-1712.
- [4] 杜高翔, 郑水林. 超细水镁石的硅烷偶联剂表面改性[J]. 硅酸盐学报, 2005(5):659-664. DU GAO-XIANG, ZHENG SHUI-LIN. Surface modification of ultra-fine brucite powder by silane coupling agent [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005(5):659-664.
- [5] 廖建国, 王学江. 硅烷偶联剂对纳米羟基磷灰石表面改性的研究[J]. 无机材料学报, 2008(1):29-33. LIAO JIAN-GUO, WANG XUE-JIANG. Surface modification of nano-hydroxyapatite with silane agent [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008(1):29-33.
- [6] 徐惠, 孙涛. 硅烷偶联剂对纳米 TiO<sub>2</sub> 表面改性的研究[J]. 涂料工业, 2008(4):2-5. XU HUI, SUN TAO. Surface modification of nanosized TiO<sub>2</sub> with silane coupling agent [J]. Paint & Coatings Industry, 2008(4):2-5.
- [7] M L VADALA. Block copolysiloxanes and their complexation with cobalt nanoparticles [J]. Polymer, 2004, 45 (22) :7449-7461 .
- [8] 高红云, 张招贵. 硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状[J]. 江西化工, 2003(2):30-34. GAO HONG-YUN, ZHANG ZHAO-GUI. The linking mechanism and research situation of silane couplign agent [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2003(2):30-34.
- [9] 赵贞, 张文龙. 偶联剂的研究进展和应用 [J]. 塑料助

- 剂, 2007(3):4-10.  
ZHAO ZHEN, ZHANG WEN-LONG. Applications and research progresses of coupling agents[J]. *Plastics Additives*, 2007(3):4-10.
- [10] 秦昆华, 马文石. 硅烷改性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子的制备与表征[J]. *有机硅材料*, 2008(2):11-15.  
QIN KUN-HUA, MA WEN-SHI. Preparation and characterization of nanoized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic particles modified by silane[J]. *Silicone Material*, 2008(2):11-15.
- [11] 陆银平, 刘钦甫. 硅烷偶联剂改性纳米高岭土的研究[J]. *非金属矿*, 2008(5):6-10.  
LU YIN-PING, LIU QIN-FU. Surface modification of nanokaolin by silane coupling agent[J]. *Non-Metallic Mines*, 2008(5):6-10.
- [12] BOKOBZA LILIANE, CHAUVIN JEN PAUL. Reinforcement of natural rubber use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite [J]. *Polymer*, 2005, 46, 46 (12) : 4144-4151.
- [13] 周亚民. 硅烷偶联剂改性超细  $\text{TiO}_2$  的研究[J]. *东莞理工学院学报*, 2008(5):21-24.  
ZHOU YA-MIN. The surface modification of  $\text{TiO}_2$  by silane coupling agent [J]. *Journal of Dongguan University of Technology*, 2008(5):21-24.
- [14] 徐庆, 张慎靖. 硅烷偶联剂对凹凸棒土的化学改性[J]. *石化技术与应用*, 2008(6):523-525.  
XU QING, ZHANG SHEN-JING. Chemical modification of attapulgite with silane coupling agent [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2008 (6):523-525.
- [15] LIAO S K, JANG S C, LIN M F. Phase behavior and mechanical properties of siloxane-urethane copolymer [J]. *Journal of Polymer Research*, 2005, 12, (2) :103-112.
- [16] FELIX N N, JOHN C B. Adhesion promotion of poly (phenylene sulfide) to aluminum treated with silane coupling agents[J]. *Journal of Adhesion Sci Technol*, 2006, 20(2):197-208.

(编辑 胡玲)

(上接第 135 页)

- [11] 杨代六, 徐迅. 磷渣对硅酸盐水泥水化硬化影响研究 [J]. *混凝土*, 2006(12): 46-48.  
YANG DAI-LIU, XU XUN. The effect of phosphor slag on hydration and harden of portland cement [J]. *Concrete*, 2006(12): 46-48 (in chinese).
- [12] 吴晓明, 邓敏, 赵晖, 等. 脂肪族高效减水剂对水泥水化的微观作用机理 [J]. *混凝土*, 2008(5): 75-79.  
WU XIAO-MING, DENG MING, ZHAO HUI, et al. Influence of aliphatic-based high water-reducer on hydration of cement pastes [J]. *Concrete*, 2008(5): 75-79 (in chinese).
- [13] DIAMOND S. The patch microstructure in concrete: The effect of superplasticizer [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, (36): 776-779.
- [14] ZINGG ANATOL, WINNEFELD FRANK, HOLZER LORENZL, et al. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 323 (2): 301-312.
- [15] OUYANG XIN-PING, QIU XUE-QIN, CHEN P. Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate a potentially useful water reducer [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006(282): 489-497.

(编辑 王秀玲)