

碳化硼的改性及其在有机硅树脂中的应用

徐正彬 贾梦秋*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 为了提高碳化硼粉体与有机硅树脂的相容性, 采用硅烷偶联剂 KH-550 对碳化硼粉体进行了表面改性, 研究了表面改性的工艺条件及改性的碳化硼粉体对有机硅涂层性能的影响。通过接触角的测定, 确定了改性工艺。偶联剂用量为碳化硼粉体质量的 5.0%, 改性温度为 80℃, 改性时间为 3h。红外光谱分析表明, 偶联剂在粉体表面产生了有效吸附, 改变了粉体的表面性质。涂层机械性能、扫描电镜和交流阻抗测试的结果表明, 改性的碳化硼粉体与有机硅树脂具有很好的相容性。

关键词: 碳化硼; 有机硅树脂; 硅烷偶联剂; 表面改性

中图分类号: TQ630.6; TG174.46

引言

碳化硼具有较高的中子吸收能力, 其中子俘获截面高, 俘获能谱宽, ^{10}B 的热截面高达 $347 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, 仅次于钆、钷、镅等少数几种元素。由于碳化硼有高的硼含量、好的化学稳定性和耐高温性^[1], 特别是其高的中子吸收截面, 不产生放射性同位素, 二次射线能量低, 使得碳化硼被广泛地用作核反应堆中的控制材料和屏蔽材料, 近年来受到国内外一些研究机构的关注。Grossman 等^[2]将碳化硼陶瓷涂层应用于核工业, 取得相当不错的效果。但碳化硼陶瓷涂层韧性低、与基体结合力低等特性阻碍了碳化硼涂层的大规模应用。因此, 利用有机树脂的柔韧性及碳化硼粉体的较高的中子吸收能力, 制备用于核电站核装置的耐高温、耐辐射有机防腐涂层, 具有十分重要的意义。

笔者发现碳化硼粉体在有机硅树脂中直接使用时, 涂料体系黏度大, 不易研磨分散, 涂层表现状况不良, 机械性能差, 抗渗透性差。为了改善碳化硼与有机硅树脂的相容性, 提高有机硅树脂对碳化硼粉体的润湿能力, 改善碳化硼粉体在有机硅树脂基料中的分散状态, 本文采用了 KH-550 作为表面改性剂, 对碳化硼粉体进行表面改性, 并对改性效果进行

了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

成膜物质为有机硅树脂, 自制^[3]。

填料为碳化硼粉体(规格 W1.5, 纯度 90% ~ 91%), 牡丹江金刚钻碳化硼有限公司; 硅烷偶联剂为 KH-550, 南京曙光化工厂; 甲苯, 分析纯, 北京化工厂; 主要助剂为消泡剂 (BYK-066N) 和流平剂 (BYK-354), BYK 公司。

承德试验机厂 JY-82 接触角测试仪, 用于测定粉体对水的接触角; 傅里叶变换红外光谱仪, NEXUS670FTIR, RSP 公司, 用于测定粉体改性前后的基团变化; S-4700 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司, 用于分析有机硅涂层的表面形貌; IM6e 电化学工作站测试系统, 德国 Zahner, 用于测量涂层的抗渗透性。

1.2 粉体改性

用一定质量的醇水溶液 ($m_{\text{醇}}:m_{\text{水}}=3:1$) 将硅烷偶联剂稀释后, 加入装有一定量碳化硼粉体的反应器中。控制一定温度, 电磁搅拌一定时间后, 抽滤, 在 120℃ 真空烘箱中干燥样品。测定样品的接触角, 以确定改性的工艺条件。

取一定量的碳化硼粉体置于钢制模具中, 在一定压力下压制成具有光洁平整表面的模片, 用接触角测试仪测定去离子水在模片上的接触角。

1.3 涂料的制备

将有机硅树脂与碳化硼粉体、助剂及溶剂混合,

收稿日期: 2007-03-21

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jiamq@mail.buct.edu.cn

在胶体磨中研磨并过滤,制得涂料 1(加入未改性的碳化硼粉体)、涂料 2(加入改性的碳化硼粉体)。

1.4 涂层的测试

1.4.1 机械性能 按 GB1727—1992《漆膜一般制备法》,将涂料 1、2 分别制备涂层样板多块。在 300℃加热 10 h 后做机械性能测试,每一个试验均做 3 个平行实验。涂层的机械性能如附着力、柔韧性和抗冲击强度等,均按相应的国家标准进行测定。

1.4.2 化学耐蚀性 试样浸泡实验、盐雾实验方法参见文献[4]。

1.4.3 电化学阻抗 本测试采用德国产 Zahner IM6e 电化学工作站测试系统。以传统的三电极测试系统为基础,制成特定的电解池。工作电极为涂料涂装的试样,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂金电极^[5]。在室温的开路电位下测试涂装试样的交流阻抗图,交流正弦信号的幅值为 20 mV,测量频率范围为(100 kHz~100 MHz),测量程序由 Zahner IM6e 应用软件驱动。利用 Excel 和 Origin 共同处理后得到交流阻抗的几种谱图及相关数据。

2 结果与讨论

2.1 碳化硼粉体的表面改性工艺分析

2.1.1 正交试验 粉体的表面改性是改性剂与粉体表面之间的化学作用或吸附过程。改性剂的用量(w)、改性时间(t)以及改性温度(T)是影响粉体改性的因素。选择合适的粉体改性工艺条件,可以促进粉体表面与硅烷偶联剂之间进行较强的化学作用,从而使改性效果更为良好和稳定。为了综合考虑各因素对改性效果的影响,在初步探索的基础上,以 KH-550 为改性剂进行正交试验,选择的试验因素和水平见表 1,正交试验方案和结果见表 2。

表 1 因素水平表

Table 1 Factors and levels

水平	因素		
	A	B	C
1	3	70	2
2	4	80	3
3	5	90	4

A 为 w ,%;B 为 T ,℃;C 为 t ,h

由表 2 中的极差 R 可以看出,影响接触角的最主要因素是偶联剂用量,其次是改性时间,最后是改性温度。根据表中的 k 值可以看出,因素 A 变化呈

单一增大趋势,B、C 变化均是先增大,后趋于不变。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

Table 2 Design and results of the orthogonal tests

实验序号	因素			$\theta/(^\circ)$
	A	B	C	
1	3	70	2	61.8
2	3	80	3	74.9
3	3	90	4	75.1
4	4	70	3	86.3
5	4	80	4	89.2
6	4	90	2	83.2
7	5	70	4	89.7
8	5	80	2	85.5
9	5	90	3	92.3
k_1	70.6	79.3	76.8	
k_2	86.2	83.2	84.5	
k_3	89.2	83.5	84.7	
R	18.6	4.2	7.9	

随着改性温度的提高,碳化硼粉体对水的接触角逐渐增大,这是因为温度的升高能为粉体表面与硅烷偶联剂之间的化学作用提供充分的能量,使反应进行得更为迅速和完全。当温度到 80℃以后,接触角改变不再明显。因此,对于碳化硼粉体的表面改性,改性的较佳温度为 80℃左右。

随着改性时间的增加,碳化硼粉体的水接触角逐渐增大,当改性时间达到 3 h 时,接触角改变不再明显,硅烷偶联剂对碳化硼粉体表面的包覆改性趋于完全。因此,对于碳化硼粉体的表面改性,改性时间以 3 h 为宜。因此,选取 B_2C_2 为较佳工艺条件。

2.1.2 偶联剂用量 由正交试验表 2 可知,偶联剂用量变化呈单一趋势。为了确定合适的偶联剂用量,本实验选取改性温度为 80℃,改性时间为 3 h,改变硅烷偶联剂的用量,按改性工艺对碳化硼粉体进行表面改性。将改性后的样品进行接触角测定,实验结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着偶联剂用量的增加,碳化硼粉体对水的接触角逐渐增大。当偶联剂加入的质量分数为 4.5% 时,接触角已经达到 90°,碳化硼的表面由亲水性转化为疏水性。当偶联剂加入的质量分数为 5.0% 时,接触角达到 92.1°。随着偶联剂用量的继续增大,接触角虽略有增加,但变化很小,趋于平稳,硅烷偶联剂对碳化硼粉体表面的包覆改性

趋于完全。因此,在碳化硼粉体表面改性的工艺条件中,偶联剂用量为碳化硼粉体质量的 5.0%,改性温度为 80℃,改性时间为 3 h。

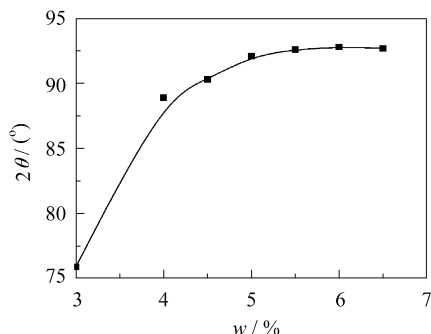
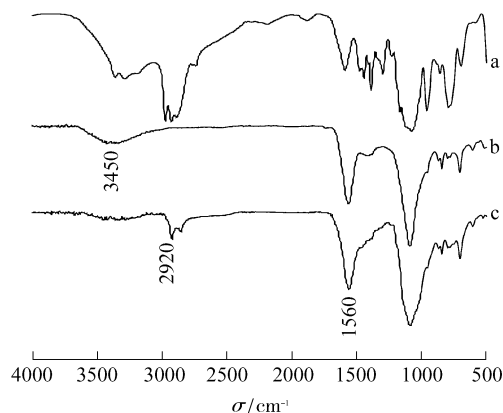


图 1 偶联剂用量对接触角的影响

Fig. 1 The effect of the dosages of the coupling agent on wetting angle

2.2 红外分析

在图 2 中曲线 a 是 KH-550 的谱图,其中 2920、2850 cm^{-1} 处为 KH-550 分子中 C—H 的特征吸收峰,1000~1100 cm^{-1} 范围内出现的一系列峰为 Si—O 的伸缩振动峰。曲线 b 是改性前碳化硼粉体红外谱图,在 1100 和 1560 cm^{-1} 处有强的吸收峰,为 B_4C 中的 B—C 键的特征峰^[6]。在 3000~3700 cm^{-1} 范围内有一宽的吸收峰,为碳化硼粉体表面残留的硼酸或吸附的羟基的伸缩振动峰。曲线 c 是经 KH-550 改性后的碳化硼粉体红外谱图,通过与曲线 a 和 b 对比,可以清楚地看到,碳化硼粉体表面—OH 振动吸收峰 3450 cm^{-1} 几乎消失,在 2920 和 2850 cm^{-1} 处表现出了 KH-550 分子中 C—H 的特征吸收



a—偶联剂 KH-550; b—改性前碳化硼; c—改性后碳化硼

图 2 偶联剂 KH-550 及碳化硼粉体的红外图谱比较
Fig. 2 Comparing of the IR spectrum boron carbide and silane coupling agent KH-550

峰,1200~1500 cm^{-1} 处峰形态发生了变化,这是由 KH-550 在这个范围的峰引起的,在 1000~1100 cm^{-1} 处峰强度增加,峰宽加大,这是由 KH-550 中 Si—O 的伸缩、振动引起的,这说明偶联剂在粉体表面产生了有效吸附。

2.3 两种涂料的综合性能

将相同质量的碳化硼和改性碳化硼分别应用于有机硅树脂,制备涂料 1 和 2。两种涂料的综合性能检验结果见表 3。

表 3 两种涂层的综合性能

Table 3 The mechanical performance and the corrosion resistance of two coatings

性能	涂层 1	涂层 2	测试标准
黏度(涂 4 杯)/s	67	43	GB/T1723—1993
漆膜外观	黑、无光泽	黑、光亮	
附着力/级	3	1	GB/T1720—1993
抗冲击强度/(kg·cm)	35	50	GB/T1732—1993
柔韧性/mm	2	1	GB/T1731—1993
耐盐雾性能,200 h	产生锈斑	无变化	ISO7253—1984
20% H_2SO_4 溶液,25℃,7d	产生锈斑	无变化	GB1763—1989
10% NaOH 溶液,80℃,7d	产生锈斑	无变化	GB1763—1989

由表 3 可以看出,使用改性碳化硼的涂层机械性能和耐蚀性能均优于使用未改性碳化硼的涂层。上述差异可以从偶联剂的界面反应机理来解释。

硅烷偶联剂 KH-550 的结构式为 $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si(OC}_2\text{H}_5)_3$,它的烷氧基部分水解生成硅羟基,与碳化硼粉体表面残留的硼酸或吸附的羟基发生了缩合反应^[7],同时偶联剂之间的硅羟基互相缩聚,在碳化硼表面形成偶联剂膜。其作用机理如图 3 所示。

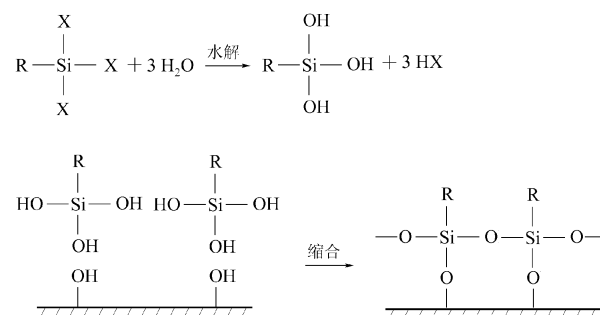


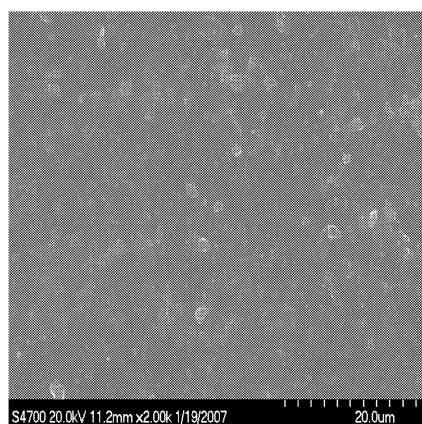
图 3 偶联剂的作用机理

Fig 3 Functioning mechanism of the coupling agent
硅烷偶联剂长碳链 R 与有机硅树脂分子链的

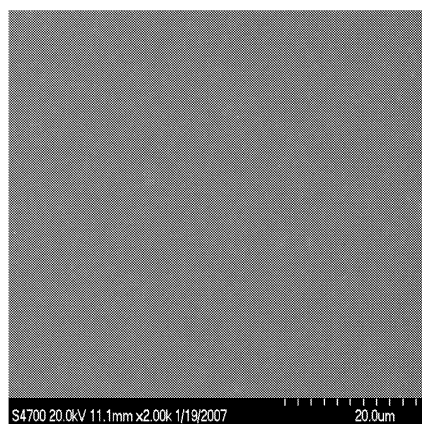
相似相容作用,增加了分子链在外力作用下的伸缩滑移能力,有益于应力的转移分散,从而降低了涂料体系的黏度。偶联剂膜的存在,填充了碳化硼粉体的空隙,起了增塑剂和润滑剂的作用,使体系的黏度显著降低,改善了涂层的表现性能和涂料的流动性,提高了涂料的润湿效率,增大了界面接触,提高了涂层的附着力;提高了碳化硼在涂料体系的分散性,增加了涂层的致密性,提高了涂层的抗蚀性,改善了应力集中,提高了涂层的抗冲击强度和柔韧性。

2.4 涂层表面形貌

通过扫描电镜观测涂层在 300℃ 下加热 10 h 后的放大 2000 倍的表面形貌。结果如图 4 所示。



(a) 涂层 1



(b) 涂层 2

图 4 两种涂层表面形貌 SEM 图

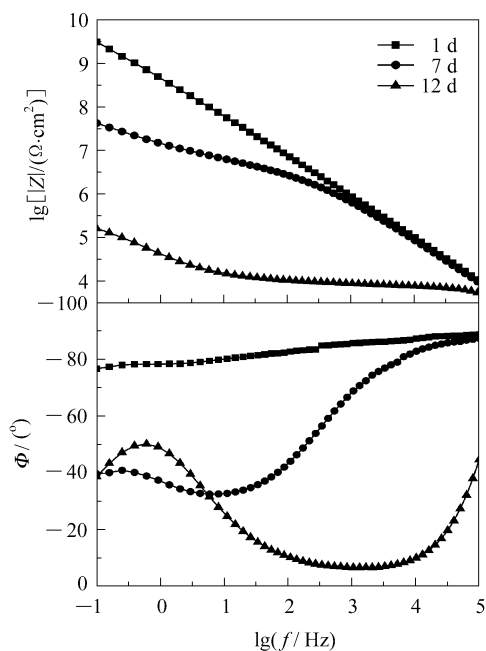
Fig 4 SEM of the surface of two kinds of coatings

由图 4(a)可以看出,碳化硼在涂层中分散性很差,出现了严重的团聚现象,涂层表面游离出部分碳化硼颗粒。这是因为碳化硼与有机硅树脂两者相容性较差,碳化硼不能被有机硅树脂有效的润湿、包覆。由图 4(b)可以看出涂层非常致密、粉体分散性能很好,表面没有碳化硼,这是因使用硅烷偶联剂进

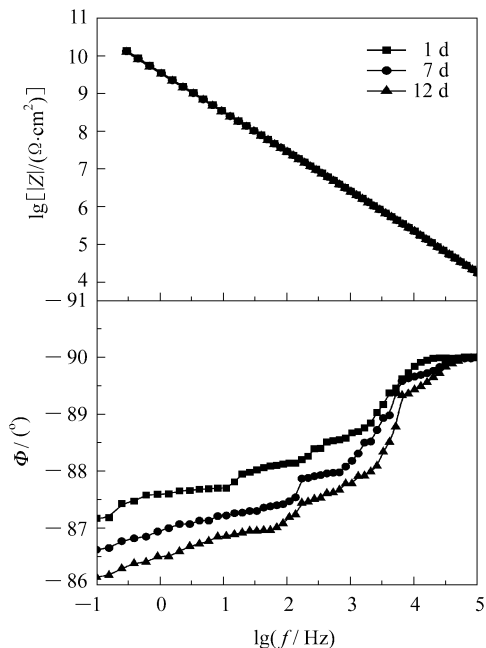
行改性后,碳化硼表面存在了偶联剂膜,粉体在有机硅树脂中分散性很好。

2.5 涂层交流阻抗分析

为探讨碳化硼改性与否对涂层抗渗透性的影响,测定了两种涂层试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液中交流阻抗谱图随浸泡时间的变化情况,如图 5 所示。



(a) 涂层 1



(b) 涂层 2

图 5 两种涂层交流阻抗 Bode 图

Fig. 5 Bode diagram for two coating

由图 5 可以看出,涂层 1 开始时 $\lg|Z|$ 对 $\lg f$ 作图都为一条斜线,且只含有一个时间常数,这说明此

时的涂层相当于一个电阻值很大,电容值很小的隔绝层。当浸泡到第 7 d 时,出现了两个时间常数,这表明电解质溶液已经渗透到涂层/基底界面,并在界面区形成腐蚀反应微电池,破坏了涂层与基底之间的结合^[8]。当浸泡到第 12 d 的时候,在涂层表面出现了用肉眼就能看见的锈点,涂层失去保护作用。涂层 2 的 $\lg|Z|$ 对 $\lg f$ 作图都为一条斜线,相位角在较宽的范围内接近 -90° ,只含有一个时间常数,这说明此时的涂层相当于一个电阻值很大,电容值很小的隔绝层,涂层电阻值在 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右。两种涂层差别如此之大,主要是因为涂层 1 中碳化硼不能被有机硅树脂有效的润湿、包裹,粉体与树脂之间存在微相分离,导致了腐蚀介质电解质溶液很容易渗入到涂层/金属界面,使金属界面发生腐蚀。

3 结论

(1)用 KH-550 对碳化硼进行表面改性,改性工艺为偶联剂用量为碳化硼粉体质量的 5.0%、改性温度为 80°C 、改性时间为 3 h。红外光谱分析表明偶联剂在碳化硼粉体表面产生了有效吸附,改变了填料的表面性质。

(2)改性碳化硼所制备的涂层综合性能均优于未改性碳化硼所制备的涂层。SEM 和 EIS 的结果

表明,改性的碳化硼粉体与有机硅树脂具有很好的相容性。

参考文献:

- [1] 曹仲文,张继红. 核工业用碳化硼材料产业化前景分析[J]. 新材料产业, 2006(5): 59-61.
- [2] GROSSMAN A A, DOERNER R P, LUCKHARDT S, et al. Transport properties of hydrogen isotopes in boron carbide structures [J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 266-269: 819-824.
- [3] 邓海锋,贾梦秋. 耐高温有机硅树脂的合成[J]. 化工新型材料, 2007, 35(7): 46-48.
- [4] 贾梦秋,白红英,王金玲. 环氧有机硅防腐涂料耐热性的研究[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 56-59.
- [5] 贾梦秋,霍金花. 管道内壁重防腐陶瓷涂料在氯化钠溶液中的电化学行为[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(2): 43-46.
- [6] BOUGOIN M, THEVENOT F, DUBOIS J, et al. Synthesis and classification of dense ceramics in boron-carbide [J]. Journal of the Less Common Metals, 1985, 114(2): 257-271.
- [7] 张华,段谨源. 偶联剂对 $\text{B}_4\text{C}/\text{PP}$ 共混体系的增容作用[J]. 天津纺织工学院学报, 1996, 15(3): 12-16.
- [8] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 158.

Modification of boron carbide and its application in the silicone coating

XU ZhengBin JIA MengQiu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to improve the compatibility of B_4C powders and silicone coatings, the surface of B_4C powders was modified by KH-550, and surface modifying process was also investigated. The preferable modifying process attained at 80°C , 3 h, and 5.0% (wt. %, vs. B_4C powders) coupling agent, as confirmed by measuring wetting angle. The IR spectrum revealed that absorption of coupling agent occurred on the surface of the powders, resulting change of the surface properties. The modified B_4C powders had excellent compatibility with Silicone suggested by the mechanical property testing, SEM and EIS.

Key words: boron carbide; organic silicone; silane coupling agent; surface modification