

Hechtverbetersaars

S.J. van Driesten

Inhoudsopgave

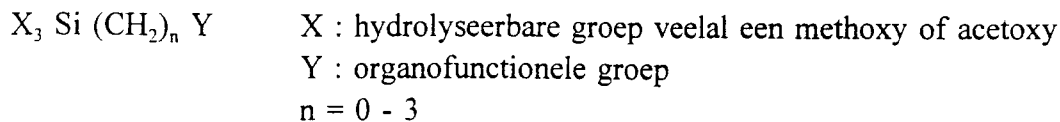
Hechtverbetersaars	3
Organofunctionele silanen	3
Titanaten	9
Organofunctionele zirconaten	10
Literatuur	12

Hechtverbetersaars.

In theorie draagt elke polaire groep bij aan de hechting met minerale substraten. Een voorbeeld waar hiervan gebruik is gemaakt, zijn de zuurgroepen die geënt zijn op een polypropyleen keten, daarmee wordt de hechting met mica, talc en glasvezels verbeterd (BP Performance Polymers inc. Hackettstown N.J.) Van de organofunctionele silanen voldoen slechts enkele als hechtverbeteraar. Als hechtverbeteraar worden silanen toegepast in urethanen, epoxy, plastisol, acrylaten en latex coatings. Naast de organofunctionele silanen kennen we nog de hechtverbetersaars op basis van zirconium en op basis van titanaten.

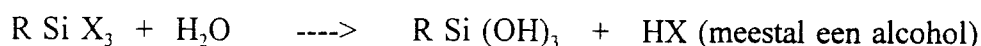
Organofunctionele silanen

Deze groep van materialen zijn een hybride van organische en anorganische materialen resp. de functionele groepen en het silaan zelf. Als zodanig vormt het een verbinding over het verbindingsvlak van het minerale substraat en de organische film (coating of lijm). Silaan coupling agents zijn opgebouwd uit:



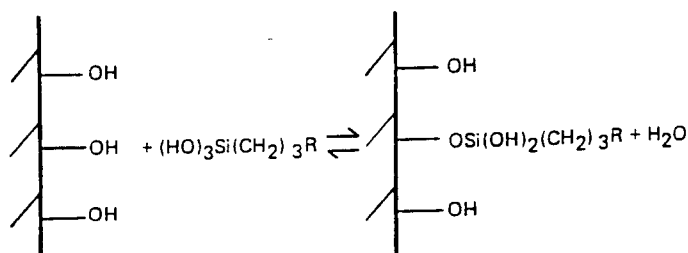
De X-groep zorgt voor de hechting met het minerale oppervlak. Hechting gebeurt goed op materialen die stabiele hydroxylgroepen bezitten zoals; silicium, aluminium, titaan en ijzer. Bij grafiet, boron, alkali en alkalische aardoxiden ontstaan er geen stabiele verbindingen tussen het hydroxyl en de coupling agent. Voordat de chemische verbinding met het oppervlak gemaakt kan worden moet het silaan eerst worden geconverteerd, d.m.v. hydrolyse, tot een reactieve silanol. Hydrolyse kan praktisch op drie manieren gebeuren:

1. Voorbehandeling van het substraat met een waterige oplossing van silaan.
2. Silaan toevoegen aan water gebaseerde lijmen/coatings.
3. Toevoegen van organosilanen aan niet water gebaseerde lijmen/coatings waarbij er voldoende vocht op het substraat oppervlak aanwezig is dat voor hydrolyse zorgt.



Figuur 1 Hydrolyse van silaan.

Na hydrolyse vormt het silanol een evenwichtsreactie met de hydroxylgroepen van het substraatoppervlak, figuur 2, een evenwicht tussen waterstofbruggen en oxaanverbindingen.



Figuur 2 Evenwichtsreactie tussen silanol en hydroxylgroepen.

Ter indicatie van de sterkte van de verkregen verbinding wordt in tabel 1 de bindingsenergiën weergegeven voor de diverse type verbindingen.

Type verbinding	energie kcal/mol
covalent	15 - 170
H-bruggen	< 12
dispersie	< 10
dipool - dipool	< 5
dipool - geïnduceerd dipool	< 0.5

Tabel 1 Overzicht verbindingseenergiën.

Na hydrolyse kan het silanol auto-condenseren waarbij er siloxanen ontstaan. Vooral dit fenomeen bepaalt de stabiliteit van een organofunctionele silaan in oplossing. Aminosilanen geven in water oplosbare siloxanen en daarmee blijven deze organofunctionele silanen effectief als hechtverbeteraar. Met name bij niet polaire silanen ontstaan niet oplosbare siloxaanverbindingen die uiteindelijk precipiteren waarmee het effect van de hechtverbeteraar verloren gaat. Auto-condensatie wordt onderdrukt door:

- gebruik van verse oplossingen,
- alcoholische oplosmiddelen (het evenwicht wordt naar links gedrukt Figuur 1),
- verdunde oplossingen,
- instellen met de zuurtegraad, bij pH 3 - 6 zijn silaantriolen stabiel maar deze condenseren snel bij pH 7 - 9.

Nadat het silanol een siloxaan verbinding met het oppervlak heeft gevormd wordt verondersteld dat op deze monomoleculaire laag nog enkele lagen van siloxanen wordt

gevormd. De condensatiegraad neemt af naarmate er meer siloxaanlagen worden gevormd. Vooral de variatie in de condensatiegraad bepaalt in sterke mate de compatibiliteit met de coating. De compatibiliteit met de organische film wordt verder bepaald door:

- de aanwezigheid van chemische reactieve groepen,
- de afstemming van de chemische reactieve groepen op het type bindmiddel van de organische laag bijvoorbeeld amine of epoxyfunctionele groepen voor epoxycoatings,
- de reactiviteit van het silaan moet van gelijke orde zijn aan die van de coating. Als de coating snel met zich zelf reageert kan het silaan niet of met minder reactieve groepen reageren,
- de mogelijkheid voor het silaan om naar het substraat oppervlak te migreren voordat de reactie in volle gang is.
- de vloeit van het silaan op het substraat oppervlak.

Feitelijk is de vloeit een geen fysische grootheid van het silaan. De vloeit wordt o.m. bepaalt door het verschil in oppervlakte spanning van het substraat oppervlak en het silaan. In een Duits promotie onderzoek is de contacthoek gemeten, als indicatie voor de vloeit, van enkele silanen op een polyesterweefsel, tabel 2.

Type organosilaan	randhoek met een polyesterweefsel
aminosilaan	18°
metharylsilaan	15°
propylsilaan	34°

Tabel 2 Randhoeken van silanen met een polyesterweefsel.

De zelfde polyesterweefsels zijn met deze silanen geïmpregneerd en op de foto's 1 t/m 3 is te zien dat voor de amino en methacrylsilanen geen duidelijke aanzet van silaanmateriaal aanwezig is dit in tegenstelling tot de propylsilaan die wel duidelijke ophopingen heeft.

In tabel 3 zijn enkele commerciële silanen en hun toepassing met diverse kunststoffen weergegeven.

<i>Chemical Name</i>	<i>Thermosetting^a</i>	<i>Thermoplastic^b</i>	<i>Elastomers^c</i>
γ -Chloropropyltrimethoxysilane	Epoxy	Nylon	
Vinyltrichlorosilane	Polyester		
Vinyltriethoxysilane	Polyester		
Vinyl-tris(β -methoxyethoxy) silane	Polyester		
γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane	Polyester, vinyl ester	Polystyrene, polyethylene ABS, polypropylene polystyrene, ABS, SAN, nylon, TP polyester	EPM, EPDM, BR XLPE
β -(3,4-Epoxychlorohexyl) ethyltrimethoxy- silane	Polyester, epoxy		
γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane	Polyester, epoxy Melamine, phenolic		
Vinyltriacetoxysilane	Polyester	Acetal	
γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane	Epoxy, phenolic	Nylon, polycarbonate PVC, PP, PE, PMMA, TP polyester, PPO	NR, IR, BR, SBR, EPM, EPDM, CR, NBR
γ -Aminopropyltriethoxysilane	Epoxy, melamine Phenolic		
N- β (aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethox- ysilane			
γ -Ureidopropyltriethoxysilane	Epoxy, melamine Phenolic	Nylon, PVC	
bis(β -hydroxyethyl)- γ -aminopropyltrie- thoxysilane	Epoxy	Acetal, polycarbonate polysulfone, nylon	
Aqueous solution of γ -aminopropyl sili- cone	Epoxy, melamine	Nylon	
Proprietary amino	Epoxy		
Vinylbenzylamine functional silane	Epoxy, polyester	Nylon, polyolefins	

Tabel 3 Silanen en hun toepassing op enkele kunststoffen.

In tabel 4 is voor een polyurethaancoating aangegeven het effect van silaandosering op de hechtsterkte gemeten als een afschuifproef met torsiebelasting. Het grote verschil, in het oppervlak van onthechting valt gelijk op, tussen het mercaptofunctionele silaan en het diaminofunctionele silaan resp. onthechting tot geen onthechting. Tevens blijkt dat meer toevoegen dan 0.4 % weinig effect heeft. In tabel 5 is voor een polyurethaancoating aangegeven hoe de hechtsterkte (gemeten als een afschuifproef met torsiebelasting) verandert voor verschillende silaantoevoeging na cyclische vochtbelasting en versnelde verwerking. Opvallend is dat bij vochtbelasting vrijwel alle silanen grotere hechtsterkte vertonen. Merk op dat deze resultaten substraat specifiek zijn en afhankelijk van het type voorbehandeling. In de tabel 5 is ook het effect van het stralen van het oppervlak meegenomen. Dit geeft zonder expositie een aanmerkelijke verbetering zowel in hechtsterkte als in breukpatroon. T.a.v. de versnelde verwerking kan deze voorbehandeling als "goed" worden beschouwd, alleen bij de cyclische vochtbelasting zijn er silanen die een betere "natte" hechting geven.

Promoter /paint	Addition (%)	Bond strength		
		MPa	psi	Area of detachment (%)
Mercaptofunctional silane /polyurethane	None	29.1	4230	100
	0.1	31.7	4600	80
	0.2	41.6	6040	20-90
	0.4	43.1	6250	10-60
	0.6	40.3	5850	80
	0.8	37.3	5410	20-100
	1.0	38.2	5550	30-80
Diaminofunctional silane /polyurethane	0.1	47.9	6960	0
	0.2	47.1	6840	0
	0.4	49.3	7150	0
	0.6	48.8	7090	0
	0.8	47.4	6880	0
	1.0	48.0	6970	0

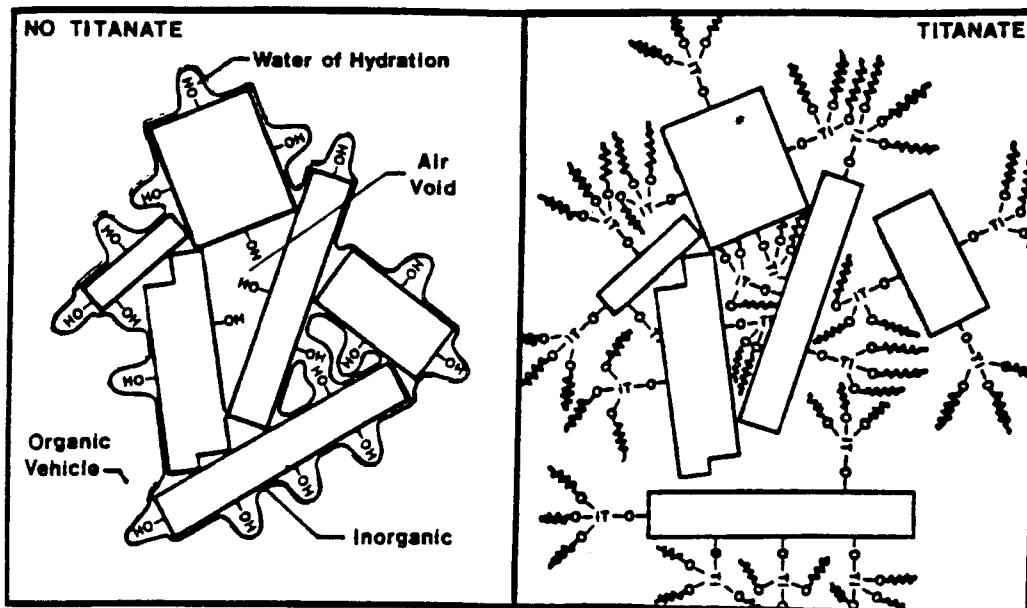
Tabel 4 Effect van silaantoevoeging op de hechtsterkte op aluminium (gemeten als een afschuifproef met torsiebelasting).

Silane functionality	Surface preparation	Controls			Cyclic humidity (500 h)			Accelerated weathering (1000 h)		
		MPa	psi	Area of detach- ment (%)	MPa	psi	Area of detach- ment (%)	MPa	psi	Area of detach- ment (%)
Polyurethane paint										
none	Degreased	15.8	2300	100	14.7	2130	100	21.7	3150	80
none	Grit blasted	45.8	6650	0-20	28.5	4100	30-50	38.4	5570	2-5
methacrylate	Degreased	41.5	6030	0	45.8	6650	0	40.0	5800	0
cycloaliphatic epoxide	Degreased	21.0	3050	100	34.6	5030	30-100	27.3	3960	20-90
epoxy	Degreased	24.4	3540	60-100	29.5	4280	70-100	29.3	4260	0-100
mercapto	Degreased	34.4	4990	0-80	38.4	5580	10-40	29.5	4280	0-60
deamino	Degreased	40.3	5850	0	40.6	5900	0-30	40.3	5850	0 ^a

Tabel 5 Invloed van vochtbelasting en versnelde verwerking op de hechtsterkte van enkele silaantoevoegingen aan een polyurethaancoating op aluminium (gemeten als een afschuifproef met torsiebelasting).

Titanaten

Het specifieke mechanisme waarmee een titaanaat werkt is sterk afhankelijk van het systeem waarin het gebruikt wordt. Vooral het verlagen van de viscositeit en daardoor het verbeteren van de vloeï wordt in het algemeen waargenomen. Indien de viscositeit lager is kan de vullingsgraad aan vulstoffen hoger zijn en daarmee de eigenschappen van het eindproduct sterk verbeteren, vooral bij vezelversterkte kunststoffen. Verondersteld wordt dat titanaten gehydrateerd water aan het substraat (vulstoffen, vezels op de aan te brengen ondergrond) vervangen. Daarmee worden waterstofverbinding onderbroken en oppervlakken beter bevochtigd en kan ingesloten lucht zich verplaatsen, figuur 3.



Figuur 3 Invloed van titanaten op gehydrateerd water.

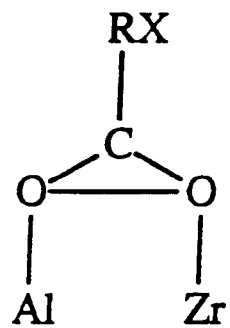
Verbeterde hechting is o.a. gekregen tussen glasvezel, kevlar en koolstof vezel met verschillende harsen zoals epoxy en onverzadigde polyesters door toevoeging van organotitanaat of organozirconaat als coupling agents. In tabel 6 zijn enkele coupling agents van Kenrich Petrochemicals Inc. weergegeven. Niet alleen de hechting tussen de polymere matrix en het substraatoppervlak wordt verbeterd maar juist ook tussen het polymeer en de vulstoffen daarin. Dupont heeft enkele organofunctionele titanaten waarmee oppervlakken van vulstoffen meer hydrofoob of meer hydrofiel gemaakt kunnen worden en daarmee de compatibiliteit met het polymeer bevordert.

Properties of Titanate/Zirconate Coupling Agents		
Titanate or Zirconate Type	Applications/ Advantages	Chemical Structure
Monoalkoxy Titanate	Stearic Acid Functionality; Aids Dispersion of Mineral Fillers in Polyolefins	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \text{Ti}(\text{O}) - \text{P}(\text{O})(\text{OH}) - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_{17})_2 \end{array}$
Cheilate Titanate	Greater Stability in Wet Environments	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C} - \text{O} - \text{Ti}(\text{O}) - \text{P}(\text{O}) - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_{17})_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{O} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$
Quat Titanate	Water Soluble	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C} - \text{O} - \text{Ti}(\text{O}) - \text{P}(\text{O}) - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_{17})_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{O} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{O}^{\ominus} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{R} - \text{N}^{\oplus} - \text{R} \end{array}$
Coordinate Titanate	Phosphite Functionality; Reduces Epoxy Viscosity w/o Accelerating Cure	$(\text{RO})_2\text{Ti} \cdot (\text{HP}(\text{OC}_6\text{H}_{17})_2)$
Neoalkoxy Titanate	Eliminates Pretreatment Associated with High Temperature Thermoplastics and Polyurethanes	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}^* - \text{O} - \text{Ti}(\text{O}) - \text{P}(\text{O}) - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_{17})_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Neoalkoxy Zirconate	Accelerates Peroxide- and Air-based Cures; e.g., Polyester SMC/BMC	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}^* - \text{O} - \text{Zr}(\text{O}) - \text{P}(\text{O}) - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_{17})_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Cycloheteroatom Titanate	Ultra-high Thermal Properties for Specialty Applications	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{Ti} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

Tabel 6 Overzicht titanaten van Kenrich Petrochemicals Inc.

Organofunctionelezirconaten

Evenals organofunctionele silanen functioneren organofunctionele zirconaten door hun hybride karakter; anorganische ruggegraat voor interacties met minerale substraten en organische groepen voor de interacties met polymeren. In figuur 4 is de structuur van een zirconaat weergegeven. Als functionele groepen zijn commercieel verkrijgbaar; amino, carboxy, olefiel, methacryloxy en mercapto. Bekend is o.a. dat toevoeging van een carboxyfunctionele zirconaat aan een polyamide inkt de hechting op onbehandeld PE-folie de hechting vergelijkbaar is met corona behandeld PE-folie.



figuur 4 Structuur van een organozirconaat.

Foto 1 Polyesterweefsel niet geïmpregneerd

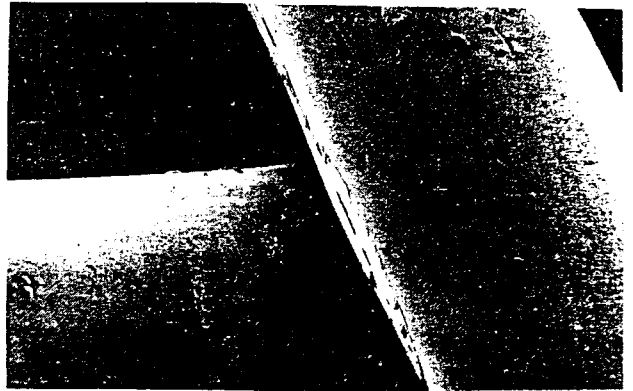


Foto 2 Polyesterweefsel geïmpregneerd met aminosilaan



Foto 3 Polyesterweefsel geïmpregneerd met methacrylsilaan



Foto 4 Polyesterweefsel geïmpregneerd met propylsilaan



Literatur

Handbook of Coatings Additives, Calbo Leonard J., Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.

Handbook of Adhesives, 3th edition, Skeist Irving (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1990

Wirkungsweise von Silanhaftvermittlern in Polyester-binder-systemen, Bruder Axel, Institute für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart, 1983