http://pmse.scu.edu.cn

# γ-氨丙基三乙氧基硅烷对聚丙烯酸酯胶膜力学性能及电性能的影响

王年军[1], 叶宇琛[2], 李艳丽[1], 苏凯宇[1], 叶先科[2], 皮 红[1]
(1. 四川大学 高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室,四川 成都 610065;2. 湖北科迪雅科技有限公司,湖北 随州 441300)

**摘要**:文中将γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)引入丙烯酸酯聚合物的合成中,探讨其对聚丙烯酸酯胶膜力学性能和电性能的影响。通过透射电镜、场发射扫描电子显微镜、差示扫描量热分析、流变性能分析、拉伸性能测试及电击穿试验等方法对聚合物的结构与性能进行了表征。研究结果表明,KH550的加入能提高丙烯酸酯聚合物分子间的作用力,提升聚合物的内聚能和本体强度。适量KH550的加入可以有效改善胶膜的均匀性和致密性。仅加入1.0 phr的KH550,即可使聚丙烯酸酯胶膜的力学性能和电性能得到显著改善,其中拉伸强度提高26.82%,断裂伸长率提高38.10%,电击穿强度提高24.10%。

**关键词**:γ-氨丙基三乙氧基硅烷;聚丙烯酸酯;力学性能;电性能;流变性
**中图分类号**:TB383 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2024)07-0070-06

丙烯酸酯聚合物因具有丰富的结构可设计性,以及良好的光、电、力学性能、耐腐蚀性能等[1,2]被广泛用于高性能胶黏剂、涂料、电子电器材料、光学元件、生物医用材料、能源储存材料等众多领域[3~5]。在电绝缘材料领域,丙烯酸酯聚合物亦展现出独特的性能优势,如瞿金清等[6]研究发现,以丙烯酸酯为基材的绝缘漆,其电气强度可达25 kV/mm。刘晓国等[7]发现,用有机硅改性丙烯酸酯树脂所制得的绝缘漆电气强度达到了86.2 kV/mm。伴随着技术的进步,市场对丙烯酸酯聚合物类电绝缘材料的性能提出了更高的要求,尤其是高效改性,即在引入极少量的第三组份后,能使丙烯酸酯聚合物类电绝缘材料的力学性能和电性能等得到显著提升的方向吸引了众多研究者的目光。

γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)分子结构中同时含有氨基(—$NH_2$)、乙氧基(—$OC_2H_5$)及硅氧键(Si—O),化学性质活泼,与大多数有机化合物和无机化合物有很好的相容性[8~10]。在高分子材料领域,KH550常用作偶联剂,用于“桥接”有机高分子与无机填料,以增强其界面作用力,提高体系中各组分的相容性,改善产品的相关性能[11~13]。而遗憾的是,将这一化合物单独引入有机高分子体系中,探索其对有机高分子材料自身的结构与性能影响的相关报道则鲜有所闻。基于此,本文将KH550引入丙烯酸酯聚合物的合成中,探讨其对丙烯酸酯胶膜力学性能和电性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、过硫酸铵:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;KH550:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;其它助剂:市售产品。

### 1.2 试样制备

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0130
收稿日期:2024-03-04
基金项目:22H1411新型硅碳负极用水性粘合剂的研发
通讯联系人:皮红,主要从事聚合物结构与性能研究,E-mail: ph@scu.edu.cn

**1.2.1**　乳液的制备：将100 mL去离子水和0.3 g乳化剂CO-436加入三颈烧瓶中，升温至85 ℃并恒温。再将2 g丙烯酸、55 g丙烯酸甲酯、25 g丙烯酸丁酯、5 g丙烯酸月桂醇酯、0.8 g过硫酸铵和15 g助剂预乳化后滴加入三颈烧瓶中，于85 ℃恒温反应2 h。再分别加入0.5~2 g KH550，继续反应1 h，得到均匀的丙烯酸酯聚合物乳液。

**1.2.2**　乳胶膜的制备：在100 mm×100 mm×1 mm的聚四氟乙烯模具中称取一定量的1.2.1中的丙烯酸酯聚合物乳液，流平，室温干燥后，于160 ℃恒温加热30 min，冷却至室温，即得厚度在60 μm左右的丙烯酸酯胶膜。

### 1.3　测试与表征

**1.3.1**　形貌表征：采用Tecnai G2 F20 S-TWIN透射电镜（TEM，JEOL Co，日本），用2%磷钨酸溶液染色后进行观察；采用场发射扫描电子显微镜（SEM，Thermo Fisher Scientific Co.，美国），使用120000倍率，1 μm标尺下观察乳胶膜样品表面形貌。

**1.3.2**　旋转流变测试：采用MCR302旋转黏度计（Anton Paar GmbH Co. AUT），在(25±0.1) ℃、剪切速率为1~1000 $s^{-1}$测试剪切速率对黏度的影响；在5~50 ℃、升温速率2 ℃/min、剪切速率5 $s^{-1}$下测试温度对黏度的影响。

**1.3.3**　力学性能测试：采用68TM-10型万能材料试验机（INSTRON Co，美国），1 kN的传感器，按照国标GB/T528-2009进行测试，拉伸速率为5 mm/min。

**1.3.4**　电击穿强度测试：采用DDJ-50 kV型电压击穿试验仪（北京冠测精电仪器设备有限公司），按照国标GB/T1408.1-2006进行测试，取中值为样品的电击穿强度。

**1.3.5**　热性能分析：采用Q250型差示扫描量热仪（DSC，TA Instrument Co，美国），取3~5 mg样品，氮气流量为25 mL/min，温度变化区间为-50～160 ℃，升温速率为10 ℃/min。

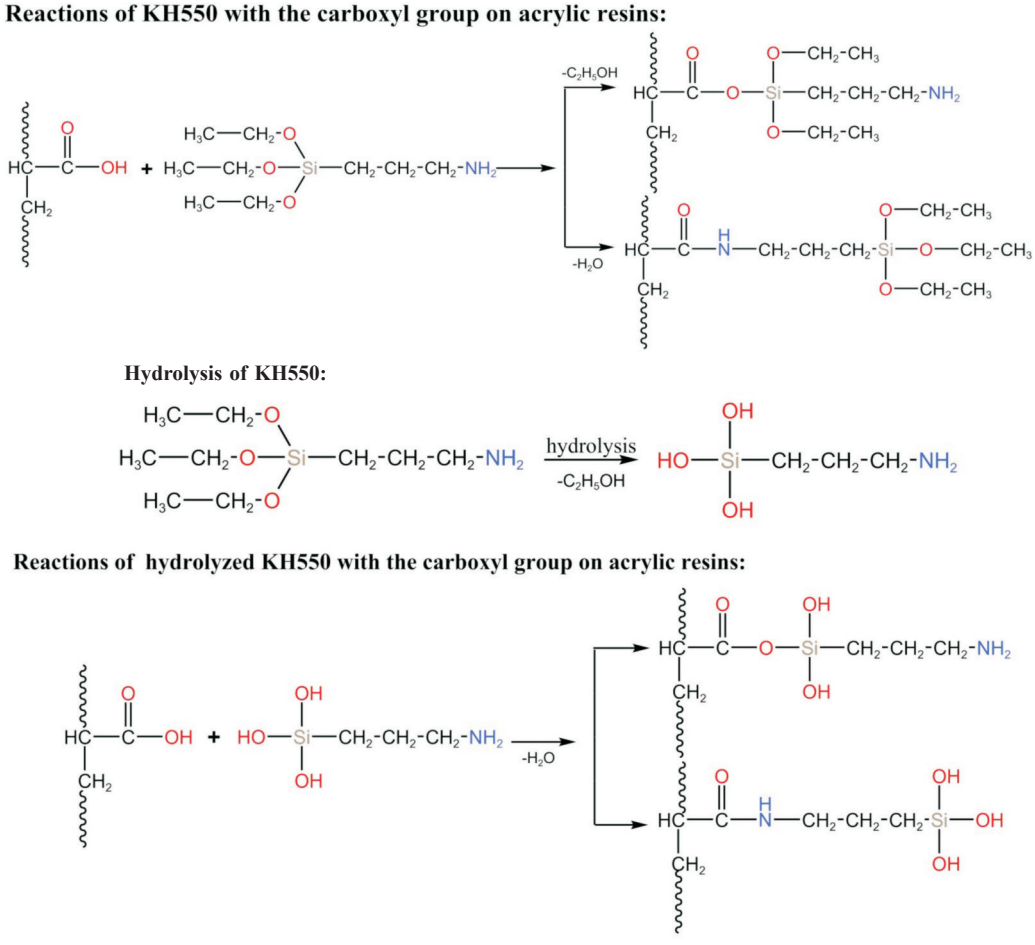



**Fig. 1　Possible main chemical reactions after the addition of KH550 to the acrylate system**

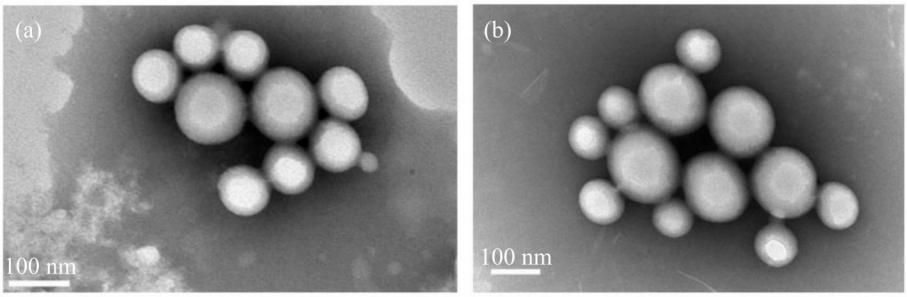



**Fig. 2 Morphology of latex particles: (a) acrylate; (b) 1%KH550-acrylate**

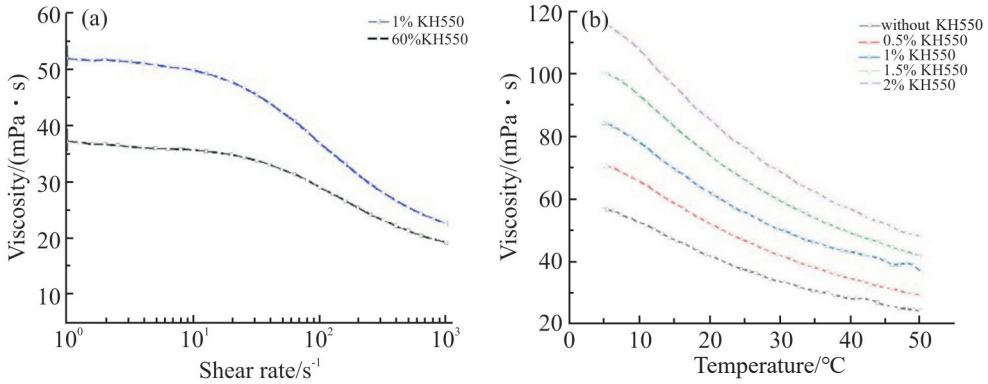



**Fig. 3 Rheological properties of the latex with different KH550 contents**
(a): viscosity-shear rate curves; (b): viscosity- temperature curves

## 2 结果与讨论

KH550引入丙烯酸酯体系后，其分子链中的氨基（—$NH_2$）、乙氧基（—$OC_2H_5$），以及其水解产生的羟基（—OH）可以与丙烯酸酯分子链中的羧基（—COOH）、羟基等基团发生一系列的化学反应[14]。以与羧基反应为例，Fig.1列举了KH550与丙烯酸酯体系可能发生的主要化学反应。

如Fig.1所示，KH550与丙烯酸酯体系可以发生一系列复杂的物理化学反应，其结果是使得聚合物体系的交联密度、氢键含量、分子缠结程度等发生改变，由此导致丙烯酸酯聚合物的相关性能发生显著变化。

### 2.1 乳胶粒子形貌

乳胶粒子的TEM照片如Fig. 2所示，丙烯酸酯聚合物乳胶粒子呈球形核壳结构，加入KH550后，乳胶粒子形貌无明显变化。

### 2.2 乳液的流变性能分析

从Fig.3(a)可以看出，随着剪切速率增加，丙烯酸酯聚合物乳液的黏度逐渐降低，当剪切速率大于10 $s^{-1}$后，黏度下降更加明显，呈现典型的切变稀现象。KH550的加入不改变聚合物乳液的流变特征，乳液黏度随剪切速率的变化依然呈现剪切变稀现象，但黏度提升显著。如当剪切速率为1 $s^{-1}$时，丙烯酸酯乳液的黏度为37.20 mPa·s，加入KH550的乳液黏度为52.00 mPa·s，黏度提升了39.78%。如Fig.1所示，KH550加入丙烯酸酯体系后，可引发一系列的物理化学反应，使聚合物体系的交联密度、氢键含量、分子缠结程度等增加，导致聚合物分子间的作用力增强，使得体系的流动阻力增大；此外，水解后的KH550产生大量—OH，使得体系与去离子水的缔合作用加强，也导致整体流动阻力增大，黏度值提高。KH550对聚合物体系黏度提升的影响随其含量增加而增强，如Fig.3(b)所示。

### 2.3 乳胶膜的DSC分析

适量KH550的加入能提高丙烯酸酯聚合物分子间的作用力，提升聚合物的内聚能，使聚合物的玻璃

化转变温度（$T_g$）提高，这由Fig. 4可以证实，KH550

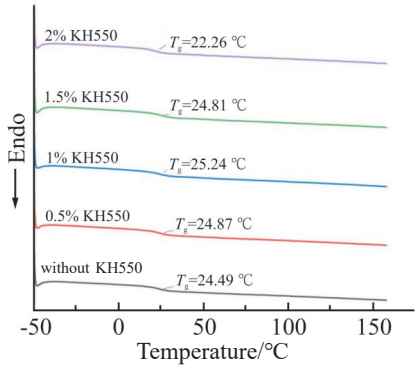



**Fig. 4 DSC curves of latex films with different KH550 contents**

质量分数为0.5%，1%及1.5%体系的玻璃化转变温度分别为24.87 ℃，25.13 ℃和24.81 ℃，均高于无KH550体系的$T_g$（24.49 ℃）。过量的KH550反而使得体系的玻璃化转变温度下降，见Fig. 4中KH550质量分数为2%的曲线，这是因为KH550含量过高时，会使体系中副反应增多，如KH550的自缩聚等。副反应产物以小分子物的形态存在于体系中，会削弱聚合物分子间的作用，使体系的玻璃化转变温度降低。

### 2.4　乳胶膜的SEM分析

体系的均匀性差异、致密性差异由丙烯酸酯聚合物胶膜的SEM图片（见Fig.5）可以直观地显示出来。从Fig.5可以清晰地看出，胶膜b的光滑度和致密度明显好于胶膜a。胶膜c中出现明显的褶皱、银纹等大的缺陷。这进一步表明，适量KH550的加入

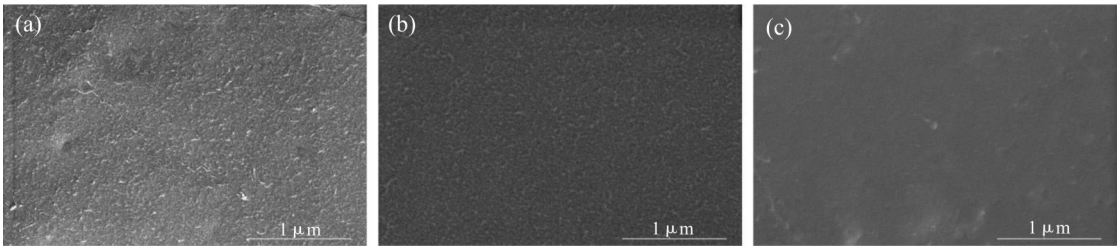



**Fig. 5 SEM images of the latex films**
(a): acrylate; (b): 1% KH550-acrylate; (c): 2%KH550-acrylate

可以有效改善丙烯酸酯聚合物胶膜的均匀性和致密性。KH550含量过高则不利于形成光滑致密胶膜。

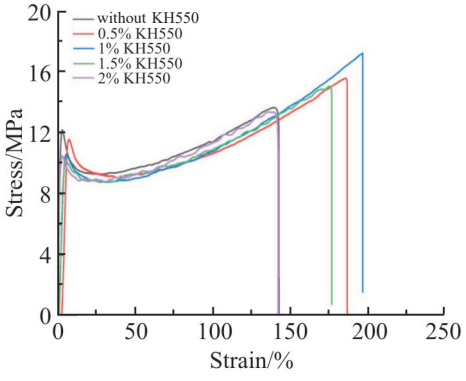



**Fig. 6 Mechanical properties of latex films with different KH550 contents**

### 2.5　乳胶膜的力学性能分析

从Fig.6中可以发现，随着KH550含量的增加，丙烯酸酯聚合物胶膜的拉伸强度和断裂伸长率都明显增大。当KH550质量分数为1%时，胶膜的力学性能达到最佳值，其中拉伸强度为17.26 MPa，较无KH550的胶膜样增加了26.82%；断裂伸长率为197.44%，较对比样增加了39.59%。如前所述，适量KH550的加入有助于提高聚合物分子间作用力，增加体系的内聚能，同时能改善体系的均匀性和致密性，从而使得丙烯酸酯胶膜的力学性能得到有效提高。过高的KH550含量并不能使聚合物胶膜的力学性能单调上升，从Fig.6中还可以发现，KH550质量分数为1.5%的胶膜拉伸强度和断裂伸长率均出现回落。当KH550质量分数为2%时，胶膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为12.75 MPa和131.85%，均低于对比样。这是因为，过量的KH550会导致体系中小分子副产物增加，降低聚合物分子间作用力，给胶膜的致密性带来不利的影响[15]。过多的KH550与丙烯酸酯树脂反应，导致聚合物分子间的作用过强，亦不利于形成均匀致密的聚合物胶膜。在外力作用下，非均匀致密的聚集形态会使材料发生应力集中，大大降低材料的力学性能。

**Tab. 1 Breakdown strength of latex films with different KH550 contents**

| *w*(KH550)/% | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| Breakdown strength / ($kV \cdot mm^{-1}$) | 135.95 | 142.43 | 148.49 | 138.18 | 131.33 |
| | 134.54 | 150.052 | 159.79 | 153.67 | 137.90 |
| | 128.73 | 157.69 | 155.83 | 135.36 | 118.76 |
| | 119.47 | 135.80 | 161.23 | 145.85 | 125.36 |
| | 126.56 | 157.54 | 159.75 | 138.86 | 126.98 |
| Max | 135.95 | 157.69 | 161.23 | 153.67 | 137.9 |
| Min | 119.47 | 135.80 | 148.49 | 135.36 | 118.76 |
| Mid | 128.73 | 157.54 | 159.75 | 138.86 | 123.98 |
| Mean | 129.05 | 148.70 | 157.02 | 142.38 | 128.07 |
| Variance | 5.93 | 8.56 | 4.63 | 6.61 | 6.36 |

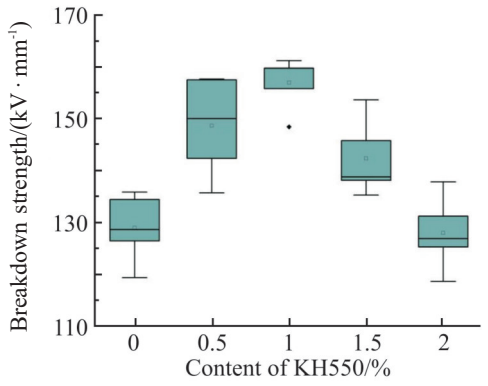



**Fig. 7 Breakdown strength of latex films with different KH550 contents**

### 2.6 乳胶膜的电性能分析

与力学性能测试结果非常相似，从Fig.7和Tab.1中可以发现，随着KH550含量的增加，丙烯酸酯聚合物胶膜的电击穿强度明显增大，当KH550质量分数为1%时，电性能达到最佳值159.75 kV/mm，较对比样增加了24.10%。过高的KH550含量并不能使胶膜的电性能单调上升，从图中可见，KH550质量分数为2%的胶膜电击穿强度为123.98 kV/mm，低于对比样。在材料电击穿强度的影响因素中，电场均匀性是一个重要的指标，场均匀性越好，电击穿强度越高；反之，电击穿强度越低。适量的KH550加入利于形成均匀且致密的聚合物胶膜，反之则不然。在交变电场下，聚合物膜的均匀性对应于电场的均匀性，膜的均匀性越好，电场的均匀性越高，体系的抗击穿强度越高，反之越低。膜的致密性越高代表聚合物分子间作用力越强，对自由粒子的束缚力越强，相应地，对抗电击穿能力越大，击穿强度越高。此外，小分子副产物更容易在电场中自由移动，其含量越高，对电击穿强度产生的负面影响越大。

## 3 结论

（1）γ-氨丙基三乙氧基硅烷（KH550）的加入能提高丙烯酸酯聚合物分子间的作用力，提升聚合物的内聚能和本体强度。适量KH550的加入可以有效改善胶膜的均匀性和致密性。

（2）加入1%的KH550能高效、显著地提高聚丙烯酸酯胶膜的力学性能和电性能。

（3）本合成所得聚丙烯酸酯胶膜力学性能优异，电击穿强度均大于100 kV/mm，远优于市场同类产品，在高电压场合有很好的应用前景。

**参考文献：**

[1] Zhang X, Chen K, Li Z, *et al.* Preparation of crosslinkable cationic polyacrylate latex and its film properties [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2023, 21: 341-354.

[2] Miklečić J, Zeljko M, Lučić Blagojević S, *et al*. The effect of polyacrylate emulsion coating with unmodified and modified nano-$TiO_2$ on weathering resistance of untreated and heat-treated wood[J]. Polymers, 2024, 16: 511.

[3] Aadinath W W, Muthuvijayan V. Antibacterial and angiogenic potential of iron oxide nanoparticles- stabilized acrylate- based scaffolds for bone tissue engineering applications[J]. Colloids and

Surfaces B: Biointerfaces, 2023, 231：113572-113572.

[4] Zhang F, Tang N, Jiang Q, *et al*. Progress in polyacrylate‐based electrically conductive adhesives: featured properties, preparation, applications, and perspectives[J]. Polymer Composites, 2024, 45: 5781-5803.

[5] Liu P, Sun Y, Huang X, *et al.* Colorful superhydrophobic composite coating for efficient passive radiation cooling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62: 21995-2004.

[6] 瞿金清,邓凯伦,李培轩.一种水性环氧改性丙烯酸绝缘漆及其制备方法及应用: 中国, 107418355B [P].2019-10-18.

[7] 刘晓国, 官文超, 郑成, 等. 水溶性有机硅改性丙烯酸树脂合成及其性能研究[J]. 绝缘材料, 2004, 37(2): 1-3.
Liu X G, Guan W C, Zheng C, *et al*. Synthesis of the water-soluble acrylic acid copolymers modified organic silicone and studying of its properties[J]. Insulation Materials, 2004, 37(2): 1-3.

[8] Yan H, Xiaoxing Y. Effect of silane coupling agent modification on properties of brass powder-water-based acrylic coating on tilia europaea[J]. Polymers, 2023, 15: 1396-1396.

[9] Zhang K, Chu C, Li M, *et al*. Transparent wood developed by impregnating poplar with epoxy resin assisted by silane coupling agent[J]. BioResources, 2023, 18: 3598-3607.

[10] Shen H, Wu Z, Dou R, *et al*. The effect of modified carbon-doped boron nitride on the mechanical, thermal and γ‐radiation stability of silicone rubber composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 218: 110542.

[11] Xu Y, Gao Q, Liang H, *et al*. Effects of functional graphene oxide on the properties of phenyl silicone rubber composites [J]. Polymer Testing, 2016, 54: 168-175.

[12] Tang B, Cao M, Yang Y, *et al*. Synthesis of KH550‐modified hexagonal boron nitride nanofillers for improving thermal conductivity of epoxy nanocomposites[J]. Polymers, 2023, 15: 1415.

[13] Chen B, Yang J, Li H, *et al*. Electrical properties enhancement of natural ester insulating oil by interfacial interaction between KH550-$TiO_2$ and oil molecules[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 42: 1016.

[14] 朱超,王俊和,何涛, 等. 硅烷偶联剂对热硫化绝缘硅橡胶性能的影响探析[J]. 有机硅材料, 2023, 37(5): 29-32.
Zhu C, Wamg J H, He T, *et al*. Analysis of the effect of silane coupling agent on the properties of insulating HTV silicone rubber [J]. Silicone Material, 2023, 37(5): 29-32.

[15] Arslan C, Dogan M. Effect of fiber amount on mechanical and thermal properties of (3- aminopropyl) triethoxysilane treated basalt fiber reinforced ABS composites[J]. Materials Research Express, 2019, 6: 115340.

# Effect of γ-Aminopropyl Triethoxysilane on the Mechanical and Electrical Properties of Polyacrylate Film

Nianjun Wang[1], Yuchen Ye[2], Yanli Li[1], Kaiyu Su[1], Xianke Ye[2], Hong Pi[1]

(*1.Polymer Research Institute of Sichuan University, Sate Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China; 2. Hubei Kediya Technology Co., Ltd, Suizhou 441300, China*)

**ABSTRACT:** γ-Aminopropyl triethoxysilane (KH550) was introduced into the synthesis of acrylate polymer, and its influence on the mechanical and electrical properties of polyacrylate film was discussed. The structure and properties of the polymer were characterized by transmission electron microscope (TEM), field emission scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), rheological analysis, tensile performance test and voltage breakdown test. The results show that, the addition of KH550 can improve the intermolecular force of acrylate polymer and enhance the cohesion energy and bulk strength of the polymer. The addition of appropriate KH550 can effectively improve the homogeneity and density of the films. The electrical properties and mechanical properties of the polyacrylate films are significantly improved, in which the electrical breakdown strength, the tensile strength and the elongation at break are increased by 24.10%, 26.82% and 38.10%, respectively, with the addition of 1.0 phr of KH550.

**Keywords:** γ-aminopropyl triethoxysilane; polyacrylate; mechanical properties; electrical properties; rheological