

硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状

高红云 张招贵

(南昌大学化学系 南昌 330047)

摘 要 硅烷偶联剂是应用最广的一类偶联剂。本文主要论述其偶联机理、常用品种和研究现状。

关键词 硅烷偶联剂 偶联机理 研究现状

1、前言

硅烷偶联剂最早是于本世纪 40 年代由美国联合碳化物公司(UCC)和道康宁公司(DCC)首先为发展玻璃纤维增强塑料而开发的,最初把它作为玻璃纤维的表面处理剂而用在玻璃纤维增强塑料中。1947年 RalphKW 等^[1]发现用烯丙基三乙氧基硅烷处理玻璃纤维而制成的聚酯复合材料可以得到双倍的强度,从而开创了硅烷偶联剂实际应用的历史,并极大地刺激了硅烷偶联剂的研究与发展。从 50 年代至 60 年代,相继出现了氨基和改性氨基硅烷,以后又开发了耐热硅烷、阳离子硅烷、重氮和叠氮硅烷以及 - 官能团硅烷等等。随着一系列新型硅烷偶联剂的问世,特别是它们独特的性能与显著的改性效果使其应用领域不断扩大,产量大幅度上升,据 2001 年 8 月报道,我国硅烷偶联剂年生产能力达 10000 吨左右,可与美国、德国相抗衡^[2]。硅烷偶联剂是继有机硅工业中三大产品——硅油、硅橡胶、硅树脂之后的第四大部类,其在有机硅工业中的地位日趋重要,已成为现代有机硅工业,有机高分子工业,复合材料工业及相关高技术领域中不可缺少的配套化学助剂,而且是一种重要的高科技含量,高附加值的有机硅产品。

2、硅烷偶联剂的结构特征及作用机理

2.1 硅烷偶联剂的结构特征

硅烷偶联剂是一类分子中同时含有两种不

同化学性质基团(有机官能基团和可水解基团)的硅烷,其经典产物可用通式 $(YR)_nSiX_{4-n}$ 表示 ($n=1,2$)。式中 YR 为非水解有机基团,Y 包括链烯基(主要为 Vi)以及末端带有 Cl, NH_2 , SH, N_3 , OCOMe, $CH=CH_2$, NCO 等官能团的烃基;X 为可进行水解反应并生成 Si—OH 的基团,包括 Cl, OMe, OEt, $OC_2H_4OCH_3$, OSiMe, 及 OAc 等(最常见的是 OMe, OEt),能够与无机材料发生化学反应,或吸附在材料表面,从而提高与无机材料的亲和性。X、Y 为两类反应特性不同的活性基团,其中 X 易与无机物或矿物质如玻璃、硅石、陶土、粘土、滑石、二氧化钛和一些金属如铝、钛、硅、铁、铜、锌等的键合能力。而 Y 则易与有机物中的树脂、橡胶等产物有良好的结合^[3]。正是由于硅烷偶联剂分子中间进存在亲有机和亲无机的两种功能团,可以把两种不同化学结构类型和亲和力相差很大的材料在界面连接起来,增加涂料和无机底层及颜料,填料与树脂基料间的结合。

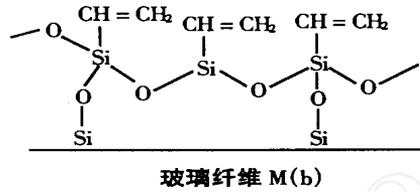
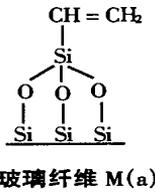
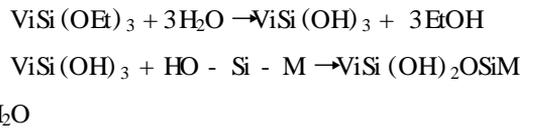
2.2 硅烷偶联剂的偶联机理

早在 60 年代即研究了玻璃纤维增强塑料的机理。新近,人们进一步应用新型分析仪器为手段,研究剖析了材料界面状态,对吸附,反应状态,聚合物基体的黏接,复合材料的补强及老化等过程有了进一步的了解,从而提出了化学键合和物理吸附解释。其中化学键合模型被认为是比较成功的一种解释。

2.2.1 化学键合机理:

以 $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ 等处理玻璃纤维为例^[4], 首先是 $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ 中的 $\text{Si}-\text{OEt}$ 在适当条件下解形成 $\text{Si}-\text{OH}$, 后者再与玻璃纤维表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 缩合, 实现玻璃纤维与硅烷的共价键结合, 全过

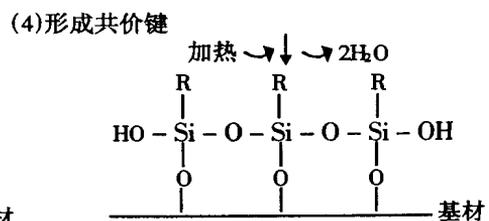
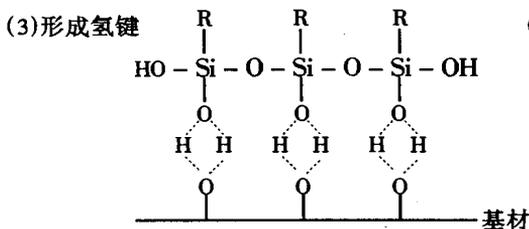
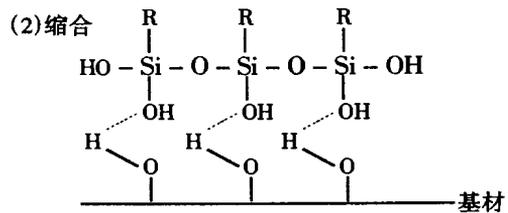
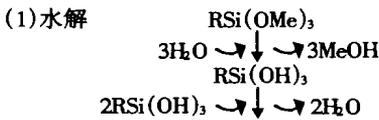
程可用下列反应式及下图表示 (M 表示玻璃纤维)。



虽然, 硅烷偶联剂以单体抑或低聚体形态与玻璃纤维反应的问题尚未定论, 但有一点已经清楚, 即硅烷与玻璃纤维间形成的 $\text{Si}-\text{OH}$ 键愈多, 则结合愈牢。硅烷偶联剂对玻璃纤维的黏结能力, 随碳官能团数的增加而减弱, 其顺序为 $\text{Y}_3\text{SiX} < \text{Y}_2\text{SiX}_2 < \text{YSiX}_3$ 。这也是硅烷偶联剂多使用 YSiX_3 的主要原因。此外, 玻璃纤维经硅烷偶联剂处理后, 即由亲水性转变成憎水性 (亲有机性), 故能显著改进对有机树脂的黏接。对于硅烷偶联剂 Y 中官能团与有机树脂的作用虽然化学键合与物理吸附过程共存, 但一般

变为化学键合是主要的。

B. Arkles^[5]对硅烷偶联剂的作用过程提出了四步反应模型, 即(1)与硅相连的 3 个 $\text{Si}-\text{X}$ 基水解成 $\text{Si}-\text{OH}$; (2) $\text{Si}-\text{OH}$ 之间脱水缩合成含 $\text{Si}-\text{OH}$ 的低聚硅氧烷; (3) 低聚物中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 与基材表面上的 OH 形成氢键; (4) 加热固化过程中伴随脱水反应而与基材形成共价键连接。一般认为, 在界面上硅烷偶联剂的硅与基材表面只有一个键合, 剩下两个 $\text{Si}-\text{OH}$, 或者与其他硅烷中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 缩合, 或者介质游离状态。上述四步反应可示意如下图:



E. P. Plueddemann^[6]认为:硅烷偶联剂参与树脂化学反应是最基本的,若同时能提高表面张力及润湿能力则效果更佳。故反应能力高而润湿能力低的偶联剂,其偶联效果往往优于反应能力低而润湿能力高的产品。

2.2.2 物理作用理论:

偶联机理中偶联剂对异种材料界面上的物理作用也不能忽视。姚钟尧^[7]提出变形层及拘束层理论,即从减轻界面应力观点解释硅烷偶联剂的作用,认为多数聚合物固化时要收缩,因而在界面上将产生附加应力。当应力集中到一

定程度时即可引起黏接键断裂,使胶黏件破坏。变形层理论认为,硅烷偶联剂的作用在于拉紧界面上胶黏剂的结构,形成模量递减的拘束层,可均匀传递应力。此外,还有摩擦层理论,认为胶黏剂与被黏物的黏接是基于摩擦作用,硅烷偶联剂的作用在于提高界面间的摩擦系数,增加摩擦力。

3、硅烷偶联剂的常用品种

下表列出了目前常用的硅烷偶联剂的品种。

常用硅烷偶联剂的品种表

商品名称	化学名称
1 A - 143	- 氯丙基三甲氧基硅烷
2 A - 151	乙烯基三乙氧基硅烷
3 A - 171 (Y - 4302)	乙烯基三甲氧基硅烷
4 A - 174 (KH - 570)	- (甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷
5 A - 186	- (3,4 环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷
6 A - 187	- 缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷
7 A - 189 (KH590)	- 巯丙基三甲氧基硅烷
8 A - 1100	- 巯丙基三乙氧基硅烷
9 A - 1120	N - - (氨基) - - 氨丙基三甲氧基硅烷
10 A - 1160	- 脲基丙基三乙氧基硅烷
11 KH - 560	- (3,2 - 环氧丙氧基)甲基三甲氧基硅烷
12 KH580	- 巯丙基三乙氧基硅烷
13 KH792	- (乙二胺基)丙基三甲氧基硅烷
14 KH - 550	- 氨丙基三乙氧基硅烷
15 B201	二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷
16 B202	- 乙二胺基三乙氧基硅烷
17 APM	- (乙二胺基)甲基三乙氧基硅烷
18 南大 - 42	苯胺甲基三乙氧基硅烷
19 南大 - 43	苯胺甲基三甲氧基硅烷
20 南大 - NS	- (甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷
21 KH - 845 - 4 - Si - 69	双(3 - 三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化碳
22 Dornor - C	环己基甲基二甲氧基硅烷

4、硅烷偶联剂的研究现状

史保川,孙培培等^[8]将二乙烯三胺分别与五种氯烷基烷氧基硅烷反应,合成了 N - - 氨乙基 - N - - 氨乙基 - - 氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N - - 氨乙基 - N - - 氨乙基 - - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷、N - - 氨乙基 - N - - 氨乙基 - - 氨丙基三甲氧基硅烷、N - - 氨乙基 - N - - 氨乙基 - - 氨丙基三乙氧基硅烷和 N - - 氨乙基 - N - - 氨乙基 - - 氨甲基三乙氧基硅烷五种偶联剂,产率为 49% ~ 70%,它们不仅是制备织物柔软剂的原料,而且是制备硅树脂固膜酶载体的原料。史保川,孙培培等^[9]以甲基二氯硅烷、烯丙基氯和环己胺为原料、经过硅氢化反应、醇解反应和胺化反应合成了 - 环己胺丙基三乙氧基硅烷和甲基、- 环己胺丙基二甲氧基硅烷。并用元素分析、IR 和 ¹H - NMR 对它们作了表征。证实它们是新颖的有机硅偶联剂,可在纺织工业上制作柔软剂。

田瑞亭^[10]用三氯氢硅和氯丙烯在氯铂酸催化下合成的 - 氯丙基三氯硅烷(1),再与无水乙醇反应制得 - 氯丙基三乙氧基硅烷(2),收率达 90% 以上;它可做各种卤代橡胶的偶联剂,也是制备其他硅烷偶联剂的重要原料。

彭以元^[11]将甲基二氯硅烷与烯丙基氯经硅氢加成、甲醇解、胺解三步反应,合成了硅偶联剂 KBM602,考察了原料配比、反应温度、反应时间对反应产物收率的影响,在最佳工艺条件下,总收率为 50%。

除了传统的硅烷偶联剂之外,还有一些新颖的硅烷偶联剂得到开发。如南京大学、武汉大学开发的十二烷基硅氧烷。甄广全^[12]对其性能研究表明,碳官能团的生长,有利憎水膜中相邻有机基团的敛集作用,有利于膜层增厚,增加膜层的化学稳定性。另外还有有机硅过氧化物偶联剂,其与传统的偶联剂不同之处在于可

水解基团 X 为 -OOR 基,其特点是过氧基受热后很容易分解成具有高反应能力的自由基,它不仅可作为有机物与无机物之间的偶联剂,尚可使两种相同或不同的有机物进行偶联,还能与无极性(如聚烯烃,硅橡胶等)的有机物偶联。这就很好地解决了普通有机硅偶联剂存在的两大问题,更可贵之处还在于有机硅过氧化物偶联剂的固化速度快,粘合强度高,从而扩大了有机硅过氧化物偶联剂的适应范围^[13]。

我国硅烷偶联剂的开发主要集中在传统硅烷偶联剂,而新型的硅烷偶联剂则鲜有报道;同时,其所用原料多为石油化工产品,利用天然产物作原料来合成的也不多见。我国虽有二、三十家有机硅烷偶联剂生产企业,但其技术、工艺和装备水平相对落后,大多数企业的年生产能力仅为几十吨或几百吨。为打破国外跨国公司长期统治国内外硅烷偶联剂市场的被动局面,开发新型硅烷偶联剂也势在必行。

同时,随着中国的“入世”及“与贸易有关的知识产权协定”的实施,使不占先进科技工艺之利的中国化工企业必须通过支付专利许可费用来合法地购买西方发达国家的专利,同时我国政府也将严惩任何有损国家和企业名誉的侵权行为。目前,国内硅烷偶联剂品种大多数为仿制,缺少我国创新的、具有自己知识产权的新品种,为发展我国科技,发展具有我国特色的创新硅烷偶联剂,为发展我省资源高附加值转化和新型硅烷偶联剂也势在必行。

参考文献

1. 普鲁特曼 EP 等. 硅烷和钛酸酯偶联剂. 上海: 上海科学技术文献出版社. 1987
2. 中国化工网
3. U. S. P. [19]1986. 4. 1 No. 4, 579, 966.
4. (a) Cark H.A. et al. 18th SPI. Annual Technical Conference, 20 - C, 1963.
(b) Vogel GE, et al. 22th SPI Annual Technical Conference, 13 - B. 1967.

5. Arkles B. Tailoring Surfaces with silanes Chem Tech. 1977, 7: 766.
6. Plueddemann E P. 25th Annual Technical Conference Reinforced Plastics Composites, Div Section 13 - D, 1, 1970
7. 姚钟尧, 塑料工业. 1991, 161: 13
8. 史保川、孙培培等, N - - 氨基 - N - - 氨基氨基硅烷氧基硅烷的研究, 有机硅材料及应用, 1999 年第 4 期, P. 5 ~ 10Z
9. 史保川、孙培培等, - 环己胺丙基硅烷偶联剂的合成, 南京师大学报(自然科学版) Vol. 22 No. 1 1999P. 64 - 67
10. 田瑞亭, - 氯丙基三乙氧基硅烷的合成研制, 山东化工, 2001 年第 30 卷 P. 3 ~ 8
11. 彭以元, 硅烷偶联剂 KBM602 的合成工艺研究, 江西师范大学学报(自然科学版), V01. 22 No. 2 May 1998P. 153 ~ 157
12. 甄广全, WD - 在石质文物表面封护中的应用. 化工新型材料. V01. 29. No. 9. 2001. 9P. 48
13. 杜禧, 浅谈有机硅过氧化物偶联剂, 特种橡胶制品, 1998 年 19 卷第 6 期 P. 16 ~ 19

The Linking Mechanism and Research Situation of Silane Coupling Agent

Gao Hong Yun Zhang Zhao Gui

(Department of chemistry, Nanchang University Nanchang 330047)

Abstract Silane coupling agent is most widely used in all coupling agents. This paper relates to its linking mechanism, kinds used usually and situation of research on it.

Keywords silane coupling agent linking mechanism situation of research