

收稿日期: 2009-04-22

作者简介: 李子东(1940-), 男, 工学硕士学位, 教授。主要从事胶粘剂、特种涂料、复合材料、粘接技术应用、环境保护等方面的教学、科研与开发。

如何受益硅烷偶联剂的奇妙功效

李子东, 李春惠, 李广宇, 任瑞睿
(沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 介绍了硅烷偶联剂的常规品种和新型产品; 简述了硅烷偶联剂的作用机理和性能改进; 总结了硅烷偶联剂的使用方法和注意要点; 提出了只有正确使用才能奇效凸显, 获益匪浅。

关键词: 硅烷偶联剂; 作用机理; 性能改进; 使用方法

中图分类号: TQ264.1⁺2 文献标识码: A
文章编号: 1001-5922 (2009) 07-0030-07



硅烷偶联剂是一种有机-无机杂化的双官能团化合物, 与基体和胶粘剂都会发生化学反应, 形成牢固而持久的共价键, 在胶粘剂和基体(被粘物)之间起着化学桥(chemical bridge)作用^[1,2]。硅烷偶联剂的奇妙功效表现在用量很少, 效果非凡; 性能改善, 异常全面; 节能环保, 简便安全; 性价比高, 优势劲显。因此, 深受青睐, 理所当然, 若不用好, 确实遗憾。有鉴于此, 应当清楚了解硅烷偶联剂的品种, 以便得心应手选用; 明晰硅烷偶联剂的作用机理, 才会知其然而又知其所以然; 掌握硅烷偶联剂的正确使用方法, 才能充分发挥其功效。如此这般, 定会利用硅烷偶联剂的独特功能, 促进胶粘剂和粘接性能攀升, 让粘接技术更好地为科技发展和民生服务。

1 硅烷偶联剂的品种

硅烷偶联剂的品种已经很多, 性能各不相同, 且有匹配性, 不能随便使用, 必须精心选择, 则需对品种和结构了如指掌。

1.1 常用品种

硅烷偶联剂的常用品种如下^[3]:

1) γ -氨基丙基三乙氧基硅烷

结构式为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 简称APS。国产牌号有KH-550、WD-50等。相应的国外牌号A-1100(美国)、KBM-903(日本)、Z-6011(美国)。

2) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷

结构式为 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 简称ATS。国产牌号 KH-551、SCA-1103。国外牌号 A-1110(美国)。

3) γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷, 又称 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷。

结构式为 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$, 简称 γ -GPTMS。国产牌号KH-560、WD-60等。国外牌号A-187(美国)、KBM-403(日本)、Z-6040(美国)、C-6720(日本)、GF-81(德国)。

4) γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷

结构式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。国产牌号KH-570、WD-70等。国外牌号A-174(美国)、

KBM-403 (日本)、Z-6030 (美国)、GF-31(德国)。

5) γ -巯基丙基三甲氧基硅烷

结构式 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。国产牌号KH-580、WD-80、SCA-903。国外牌号A-189 (美国)、KBM-803(日本)、Z-6062 (美国)、GF-70 (德国)。

6) γ -巯基丙基三乙氧基硅烷

结构式 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。国产牌号KH-590、WD-81。国外牌号A-189 (美国)。

7) N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基二甲氧基硅烷

结构式 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 。国产牌号KH-602、WD-53、DL-602。国外牌号A-2120 (美国)、KBM-602 (日本)、GF-90 (德国)。

8) N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷

结构式 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。系双氨基硅烷偶联剂。国产牌号KH-792、WD-51、DB-792。国外牌号A-1120(美国)、KBM-603(日本)、GF-91(德国)、Z-6020(美国)。

9) 苯胺甲基三乙氧基硅烷

结构式 -NHCH₂Si(OC₂H₅)₃。国产牌号ND-42、WD-42。

10) 苯胺甲基三甲氧基硅烷

结构式 -NHCH₂Si(OCH₃)₃。国产牌号ND-73。

11) 乙烯基三乙氧基硅烷

结构式 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ，简称EB-151。国产牌号WD-20、A-151、DL-151。国外牌号A-151 (美国)、KBM-1003、5220 (日本)、GF-56(德国)。

12) 乙烯基三甲氧基硅烷

结构式 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ，国产牌号WD-21、DL-171。国外牌号A-171 (美国)、KBM-1063、5210 (日本)。

13) 乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷

结构式 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 。国产牌号WD-27、A-172。国外牌号A-172 (美国)、KBE-1003 (日本)、GF-58 (德国)、Z-6172 (美国)。

14) β-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷

结构式 -CH₂CH₂Si(OCH₃)₃。国产牌号KH-566。国外牌号A-186 (美国)、KBM-303 (日本)、Y-4086 (日本)。

15) γ -脲基丙基三乙氧基硅烷

结构式 $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。国产牌号SCA-2013。国外牌号A-1160 (美国)、Y-5650 (美国)。

1.2 新开发品种

1.2.1 环氧基硅烷偶联剂

(1) 结构式 -CH₂-CH₂-Si(OCH₃)₃。国外牌号X-12-692 (美国)。

(2) 结构式 -CH₂-CH₂-Si(OCH₃)₃。国外牌号X-12-699 (美国)。

1.2.2 乙烯基硅烷偶联剂

(1) 结构式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。国外牌号KBM1403 (日本)

(2) 结构式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。国外牌号KBM5102 (日本)。

(3) 结构式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。国外牌号KBM5103，由日本信越公司开发，比KH-570硅烷偶联剂活性更高，用于丙烯酸酯胶粘剂(α-瞬干胶和SGA快固丙烯酸酯结构胶等)的改性。

(4) 乙烯基甲氧乙氧基硅烷偶联剂是由美国道康宁公司推出的新品，其牌号为Z-6172^[4]，能提高玻纤增强树脂的初始强度和湿强度，并可改进无机填料在树脂和橡胶中的分散性，适用于氢氧化铝、氢氧化镁、黏土等。

1.2.3 含氟硅烷偶联剂

(1) $\text{F}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。国产牌号FGO-212、FGJ-003。国外牌号KBM7103 (日本)。

(2) $\text{F}_{17}\text{C}_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。国外牌号KBM7803 (日本)。

含氟硅烷赋予材料表面防水性、防污性和润滑性，可用作含氟树脂的底胶。

1.2.4 大分子硅烷偶联剂

(1) 日本UNC公司开发的新型高分子偶联剂MMCA，是在聚硅氧烷主链上具有可水解和有机活性官能团的高分子化合物。可赋予胶粘剂和复合材料的耐热性、耐水性、耐冲击性、耐磨性和耐化学药品性等。

(2) 国产大分子硅烷偶联剂有SEA-171、SCA-3、KH-512、EBC等，其中SEA-171是以苯乙烯(St)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)为原料，BPO为引发剂，通过自由基聚合反应而得的三元共聚物。KH-512是长链大分子硅烷偶联剂，无色至淡黄色透明液体，密度(ρ_{20})0.97 g/cm³，沸点195℃，可显著提高无机粉体材料在树脂和橡胶中的分散性和相容性。EBC为大分子水性硅烷偶联剂，微黄色液体，有轻微的特殊香味，固含量>60%，无毒，用量为有机固含量的质量分数1%~3%，用于水性胶粘剂的金属界面偶联

和内部交联。

1.2.5 水性硅烷偶联剂

水性硅烷偶联剂专门用于水性体系,可以提高丙烯酸酯乳液、环氧树脂乳液、聚氨酯水分散体、丁苯胶乳、氯丁胶乳等水性胶粘剂对金属、玻璃等的粘接性、耐久性和耐久性。国产牌号有KH-450,无色至淡黄色透明液体,密度(ρ_{20})0.98 g/cm³,闪点121℃。使用KH-450可达到以单组分取代双组分水性胶粘剂之目的。还有KH-566,是水性氨基硅烷类偶联剂,无色至淡黄色透明液体,密度(ρ_{20})1.05 g/cm³,黏度(25℃)4 mPa·s。水解稳定性优异,克服了传统硅烷偶联剂在水性体系中不稳定的缺点。

1.2.6 无须水解的硅烷偶联剂

德国Wacker公司开发的有机硅烷偶联剂Addid 906,与传统的硅烷偶联剂不同,省去了一个操作步骤,即无须活化或水解,可谓有直接效果的偶联剂,可在水性或完全无水条件下使用,适用于聚氨酯、环氧树脂、聚酯、聚酰亚胺、聚乙烯醇缩丁醛等体系,直接加入或用作底胶均可。

1.2.7 其他硅烷偶联剂

(1) Japan Energy公司开发出一种带咪唑基的硅烷偶联剂,具有促进环氧树脂固化和高吸附铜及铜合金的能力。

(2) KH-5501是新型双氨基双官能团长效硅烷偶联剂,对呋喃、酚醛等树脂有更好的偶联效果。

(3) KH-578化学名称 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基甲基二乙氧基硅烷,具有更好的水解稳定性,适用于水性聚丙烯酸酯、聚氨酯分散体、水性环氧树脂、水性聚酯酸乙酯、PVA、丁苯胶乳等。

(4) KH-612硅烷偶联剂为N-环己基- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷,耐黄变性优异,主要用于生产耐黄变胶粘剂和密封剂等。

(5) KH-614硅烷偶联剂为 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷,分子中的氨基为仲胺和叔胺,而无伯胺,因此耐黄变性优异,用于生产耐黄变性的胶粘剂和密封剂等。

(6) KH-554是一种复合型氨基硅烷偶联剂,比单氨基硅烷碱性更强,而反应更为温和,能形成更高的交联密度。

(7) KH-270硅烷偶联剂是双(γ -三乙氧基甲硅烷丙基)胺,为优良的粘接促进剂,能形成高的交联密度,适用于环氧树脂、聚氨酯、酚醛树脂、RTV硅橡胶、脲醛树脂等。国产牌号还有G-402。

(8) KH-302是一类粉体硅烷偶联剂(干硅烷),白色自由流动粉末,表观密度1.13 g/cm³。用于粉末胶粘剂易于使用和分散,能够提高对金属、玻璃、塑料等被粘物的粘接力和耐沸水性。

(9) N-苯基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷。国外牌号Y-9669(美国)。

(10) β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷。国产牌号KH-567。国外牌号OSil 1770^[9](美国)、Wetlink 98(美国)。突出的特点是能在水性体系中长期稳定存在,与水性树脂相容好,适用于羧基或氨基丙烯酸酯树脂、聚氨酯等水性胶粘剂。

2 硅烷偶联剂的作用机理与性能改进

2.1 硅烷偶联剂的化学反应

硅烷偶联剂的偶联作用与所能发生的化学反应密切相关,主要有水解反应、缩合反应、缩聚反应、有机活性官能团反应等。

2.1.1 水解反应

水解反应是硅烷偶联剂作用的基础,其反应式如下:



一般来说,酸和碱都能促进水解,但在碱性条件下有时会形成硅醇的碱金属盐,因此,多在酸性条件下进行水解反应,通常要用盐酸、醋酸、月桂酸等^[6]。水溶液的pH值对稳定性和改性效果至关重要;在调节碱性促进水解反应的同时,也促进了硅醇间的相互缩合,形成分子质量较大的缩聚物不溶于水而析出白色沉淀;只有当pH值为4~5时,偶联剂的水解速度大于缩合速度,水解后的硅醇绝大部分与被粘物或填充剂表面上的羟基反应而偶联形成化学键。另外,酸碱性对硅烷偶联剂上有机官能团也有较大影响,若处于碱性条件下,则环氧基硅烷偶联剂(KH-560)的氧杂环易开环,而甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂(KH-570)在碱性或酸性条件下可能生成游离的甲基丙烯酸,这对硅烷偶联剂的应用甚为不利。

2.1.2 缩合反应

缩合反应有硅醇与硅醇的脱水缩合反应:



硅醇与硅烷醇脱醇缩合反应:



碱性对脱醇缩合反应有催化作用。

2.1.3 缩聚反应

缩聚反应是硅烷偶联剂提升性能的关键，硅烷偶联剂的硅官能团可进行2种类型的缩聚反应^[7]。其一是硅烷偶联剂水解后的硅醇-SiOH可自行缩聚或与聚合物、被粘物或填料上羟基发生缩聚反应，形成-Si-O-Si-化学键。其二是硅烷偶联剂已水解生成的硅醇可与未水解的硅官能团脱醇缩合，还没水解的硅官能团能与被粘物的羟基缩合形成化学键，可在胶粘剂中形成网络结构。

硅烷偶联剂的烷氧基团水解而生成的硅醇，吸附在被粘物的表面上，与其表面上的羟基缩合形成-Si-O-M（被粘物）化学键而偶联，同时界面上的硅醇自身发生缩聚反应成为硅氧烷聚合物^[8]。

通常来说，硅烷偶联剂的缩合偶联速度大于自身缩聚速度。硅烷偶联剂与无机被粘物(M)的偶联作用从图1可一目了然。

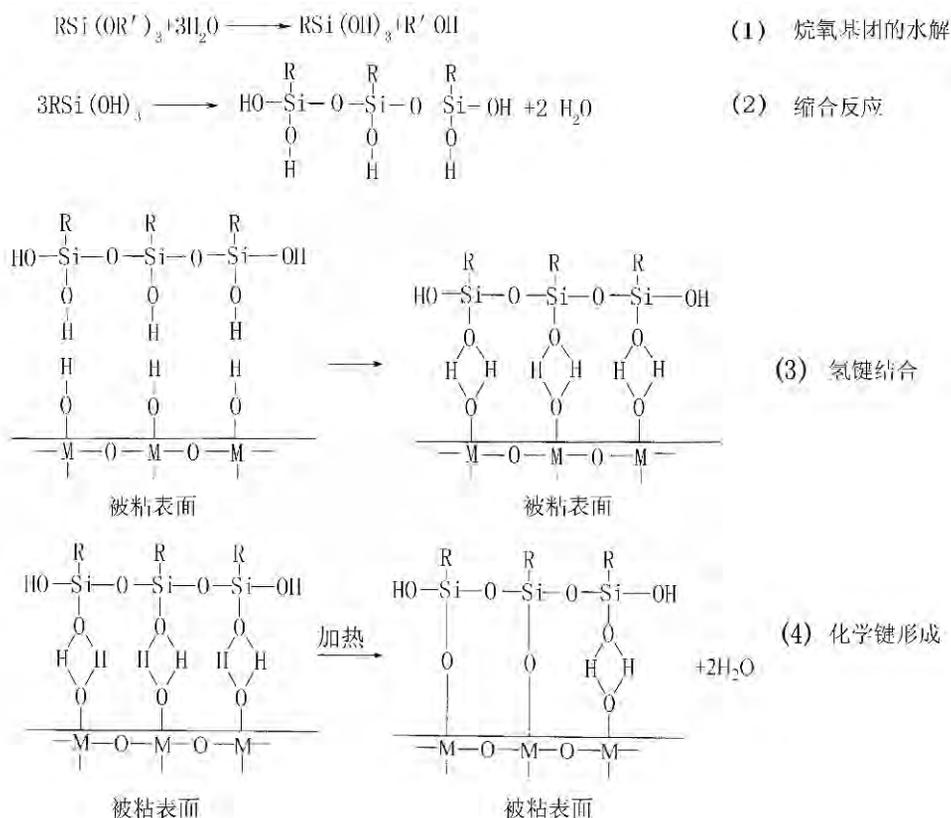


图1 硅烷偶联剂与无机被粘物表面的反应与偶联

Fig.1 Reactions for coupling between silane coupling agents and inorganic adherend surfaces

2.1.4 有机活性官能团的反应

硅烷偶联剂中的有机活性官能团与胶粘剂中聚合物所含的环氧基、羟基、氨基、巯基、酰胺基、异氰酸酯基、羧基、乙烯基等发生共聚、接枝、缩聚、交联等化学反应，形成共价键。

2.2 硅烷偶联剂的作用机理

弄清硅烷偶联剂的作用机理，对于指导偶联剂的应用相当重要，现已提出了很多理论进行解释，如化学键理论、物理吸附理论、变形理论、约束层理论、氢键结合理论等。化学键理论认为，硅烷偶联剂的烷氧基能与玻璃、金属、硅酸盐等材料表面的羟基或氧化物发生反应形成化学键，1987年就已用FT-IR证明硅烷偶联剂在玻璃表面上形成了-Si-O-Si-化学键，1979年又用光电

子能谱技术证明硅烷偶联剂处理的碳钢表面形成了Fe-O-Si≡化学键；有机活性官能团可与聚合物反应形成化学键，使得2种性质差别很大的材料以化学键偶联起来，形成了良好的粘接。物理吸附理论认为，以胶粘剂进行粘接，胶粘剂对被粘物的良好湿润极为重要，若能完全湿润，则胶粘剂对高能表面的物理吸附，将会获得高于胶粘剂内聚强度的粘接强度。该理论可以解释化学键理论无法说明的问题，即不能与聚合物反应的硅烷偶联剂，却对一些聚合物具有良好的偶联作用，而对另些聚合物竟无效果。变形理论认为，偶联剂在界面中是可塑的，由于胶粘剂固化时会产生收缩，胶层内界面会产生相当的剪切应力，偶联剂的主要作用是消除剪切应力。在所有理论中，化学键理论和物理吸附理论被认为是比

较成功的,但也有不尽人意之处。对于硅烷偶联剂偶联机理的进一步研究,仍有非常重要的意义。

2.3 硅烷偶联剂对性能的提高

硅烷偶联剂通过水解、缩合、缩聚、有机活性官能团反应,与被粘物和胶粘剂实现化学键结合,完成了偶联作用,致使多种性能都得到明显改善,提高了湿润性、相容性、粘接性、内聚强度、粘接强度、耐水性、耐湿热老化性、耐久性等^[6]。

(1) 硅烷偶联剂的引入降低了胶粘剂体系的表面张力和黏度,排除了被粘物和填料表面的水分,改善了胶粘剂对被粘物的湿润性,从而提高了粘接强度。

(2) 硅烷偶联剂分子的2端分别能与被粘物和胶粘剂反应形成化学键,粘接强度大增。偶联剂使粘接界面以化学键或氢键结合,界面更牢固、更稳定,能够传递应力,吸收冲击能量,加之硅烷偶联剂尚有少部分硅醇自缩聚而成的柔性聚硅氧烷,致使硅烷偶联剂在增强的同时还有一定的增韧作用。

(3) 硅烷偶联剂与被粘物和填料表面的羟基或氧化物反应,改变了表面性质,使亲水性变为疏水性,粘接后的胶层耐水性明显改善。

(4) 硅氧键的键能远大于碳碳键的键能,硅的引入导致耐热性和热稳定性提高理所当然。

(5) 硅烷偶联剂接枝在聚合物大分子链上,引起体系玻璃温度 T_g 降低,而使应力弛豫容易,在粘接界面中显示韧性,能够减小或消除因胶粘剂固化收缩或温度变化产生的内应力。

(6) 硅烷偶联剂能在被粘物和胶粘剂间形成含聚硅氧烷的新界面,防止水分和湿气渗透到粘接界面,好似有了阻挡层,增强了抗御环境腐蚀能力,有效地提高了耐湿热老化性、粘接耐久性。因为水分和湿气会严重地破坏粘接界面,加速粘接接头脱开。偶联剂的存在大大改善了粘接界面的环境适应能力,尤其是对水的侵蚀抵抗性,从而提高耐久性。例如以环氧胶粘剂粘接低碳钢的剪切强度,若表面只是进行喷砂处理仅为37.2 MPa,但以1% KH-560处理表面的则为45.1 MPa。经过1 500 h暴露后分别为7.0 MPa和29.1 MPa。

3 硅烷偶联剂的使用方法与注意要点

硅烷偶联剂只有使用正确才能效果彰显,但若使用方法不当,还会产生相反的效果。

硅烷偶联剂的使用方法大致分为3种,即表面处理

法、直接添加法、二者兼用法。

3.1 表面处理法

表面处理法又称底涂法,先将硅烷偶联剂配成质量分数0.5%~2%的水溶液或醇、酮、酯等溶液,采用浸泡、喷涂或刷涂法处理被粘物或填料,晾干一段时间后,烘干几小时或室温干燥24 h。实验表明,室温干燥后钢-钢粘接的剪切强度可提高约20%,烘干(80~120℃)1~2 h,剪切强度提高30%以上。

3.2 直接添加法

直接添加法又称整体掺混法,即是将质量分数1%~5%的硅烷偶联剂原液加入到胶粘剂或密封剂中,充分搅拌均匀,共同混合使用。由于硅烷偶联剂分子必须在施胶后迁移到被粘物表面,因此应当放置适当时间,待完成迁移过程再进行固化,方能获得良好效果。从偶联剂迁移速度较慢来看,直接添加法的效果不如表面处理法,但只要硅烷偶联剂选用得当,操作方法正确,效果也不会差于表面处理法。

3.3 兼用法

兼用法则是被粘物表面用偶联剂稀溶液处理(按3.1),胶粘剂中也要加入适量的硅烷偶联剂。虽然有些麻烦,效果却是最佳。至于采用何种方法,应视应用对象和实际情况而定。

3.4 硅烷偶联剂使用要点

实际使用硅烷偶联剂时应当注意以下要点:

(1) 硅烷偶联剂具有选择性,并非一种偶联剂便可适用于任何体系,而是需要匹配,除了按照偶联剂的有机活性官能团与聚合物的反应性选择外,还要考虑体系的酸碱性。氨基硅烷偶联剂适用于环氧、酚醛、三聚氰胺、聚氨酯、脲醛、氯丁橡胶等胶粘剂;环氧基硅烷偶联剂适用于环氧、聚氨酯、聚硫橡胶等;KH-570适用于丙烯酸酯(瞬干胶、SGA、厌氧胶等)、不饱和聚酯树脂等胶;KH-580、KH-590适用于环氧、聚硫、硅橡胶等;A-1160适用于酚醛、聚脲、脲醛等胶粘剂。偶联剂具有一定的酸或碱性,胶粘剂中聚合物和填料也有一定的酸、碱性,如果酸碱配伍则有较好的偶联效果。经实验测定,KH-550碱性较强,ND-42接近中性,KH-560呈弱酸性。环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、不饱和聚酯、丁腈橡胶、氯丁橡胶、PVB、CPVC呈弱酸性;尼龙、脲醛树脂、蜜胺树脂显碱性。无机填料二氧化硅为酸性,轻质碳酸钙为碱性,氧化铝为弱碱性。

(2) 硅烷偶联剂真正起作用的是紧密吸附在被粘物或填充剂表面的1~3个偶联剂的分子层,尤以单分子层厚度最佳。直接添加于胶粘剂中的硅烷偶联剂适宜量为树

脂或橡胶的质量分数1%~3%。对于性能要求较高的粘接,可用质量分数0.5%~1%硅烷偶联剂的乙醇溶液处理被粘物,水洗后干燥再涂胶粘接,效果最为理想。如果硅烷偶联剂用量过多,水解后的硅醇不能完全与被粘表面反应,积累在表面,成为隔离层,影响已与表面结合的偶联剂再与胶粘剂偶联。因此用量太多,反而有害无益。

(3) 硅烷偶联剂的水解反应是实现偶联作用的基本条件。必须控制好溶液的组成、pH值和搅拌时间,以保证水解反应完全、水解产物稳定。一般是在酸性溶液中进行水解。

(4) 配制硅烷偶联剂水溶液时,无需使用去离子水,更不能使用含氟离子水。

(5) 水解产物易缩聚的硅烷偶联剂,易从溶液中析出沉淀物,应现配现用,一旦出现白色沉淀,则不能继续使用。

(6) 几种硅烷偶联剂的并用,能适合不同粘接体系所需要的多种官能团,且能调节控制水解速度和反应活性,可获得最佳的粘接强度和耐久性。

(7) 处理无机填料的硅烷偶联剂用量可按填料的质量分数1%左右计算,并应保证硅烷偶联剂水解反应的最低水量。每水解1 g硅烷偶联剂 KH-560需水0.23 g; KH-570 0.22 g; KH-580 0.28 g; KH-590 0.25 g; A-151 0.28 g; A-171 0.27 g。

(8) KH-550与KH-560并用具有协同增效性。二者的活性基团相互作用所得-NH基,可与环氧基团进一步反应,形成更大的交联网络结构,从而使性能更加提高。

(9) 常用的KH-550 硅烷偶联剂属自催化型偶联剂,在水溶液中呈碱性,遇水后几乎全部水解^[9],氨能催化硅醇加速缩聚成不溶聚合物,而使溶液混浊,但KH-550的稀水溶液较稳定,原因是水解后产生的硅醇与氨基发生环化作用形成内氢键的七元环,减慢了缩聚反应进行。

(10) 若处理金属、玻璃、陶瓷表面时,宜用质量分数0.5%~2%的硅烷偶联剂醇(甲醇、乙醇或异丙醇)溶液,采用浸泡、刷涂或喷涂等方法处理。根据基材的形状和性能,既可随即干燥固化,也可于80~180℃保持1~5 min干燥固化。

(11) 硅烷偶联剂用于处理无机填料,对石英粉、白炭黑,空心玻璃微珠等效果最好;陶土和氢氧化铝次之;对不含水的碳酸钙效果欠佳。

(12) 配制双组分无溶剂环氧胶粘剂若使用氨基或巯基硅烷偶联剂(KH-550、KH-580、KH-590、KH-

602、KH-792、ND-42、ND-73)不能加入主剂之中,因为氨基和巯基能与环氧树脂缓慢反应影响贮存期;如果使用环氧基硅烷偶联剂如KH-560等,不能加入固化剂组分内。也有报道,主剂和固化剂都可加入适量的硅烷偶联剂。

(13) 一般的硅烷偶联剂有机活性官能团与聚乙烯(丙)烯、聚苯乙烯、ABS等热塑性聚合物缺乏反应性,几乎无偶联效果,而叠氮硅烷可用作热塑性聚合物的有效偶联剂。

(14) 常用硅烷偶联剂如KH-550、KH-560等,主要用于无溶剂型和溶剂型胶粘剂,而对于水性胶粘剂因水溶性和稳定性不好,改性效果较差,宜用水性硅烷偶联剂,如KH-450、KH-460、KH-567、EBC等。

(15) 丙烯酸酯密封胶中加入质量分数0.25%的KH-560硅烷偶联剂,可以提高对玻璃和木材的湿态和干态剥离强度^[10]。

(16) 在透明丙烯酸酯密封胶中加入KH-570硅烷偶联剂,可提高粘接力和耐水性^[11]。

4 结语

硅烷偶联剂对胶粘剂改性的奇妙效果已被公认,在胶粘剂和粘接中的应用日益广泛,尤其是环氧胶粘剂的配方几乎都用硅烷偶联剂,多数改性效果颇为明显,但也有些未能如愿以偿。究其原因,可能是对硅烷偶联剂缺乏足够的了解,选用不恰当;或是在使用方法上不尽科学合理。硅烷偶联剂的应用被认为具有技巧,只有经验丰富的人才会获得成功,这技巧和经验来自于学习和实践。因此,很有必要熟知并掌握硅烷偶联剂的品种、结构和性能,以期甄选出适其所用的硅烷偶联剂;还应深谙硅烷偶联剂的作用机理、使用方法和操作技巧,方能令硅烷偶联剂的改性效果劲显。特别需要指出,对于快速发展、环境友好的水性胶粘剂,仍是套用传统的硅烷偶联剂,难免事倍功半,而采用新型水性硅烷偶联剂,却能事半功倍。总而言之,对于硅烷偶联剂,必须认真遴选,正确使用,才能受益良多,锦上添花。

参考文献

- [1] Petrie E M. Handbook of Adhesives and Sealants[M]. New York: McGraw-Hill, 2000. 266.
- [2] 密特K L,皮兹A. 粘接表面处理技术[M]. 陈步宁,等译. 北

京: 化学工业出版社,2004.14.

[3] 李子东,李广宇,宋颖韬,等.胶黏剂助剂[M].第2版.北京:化学工业出版社,2009.

[4] 李子东.道康宁推出新牌号硅烷偶联剂[J].粘接,2007(2):12.

[5] 刘益军.聚氨酯原材料及助剂手册[M].北京:化学工业出版社,2005.621.

[6] 山西省化工研究所.塑料橡胶加工助剂[M].第2版.北京:化学工业出版社,2002.546.

[7] 林宣益,等.涂料助剂[M].第2版.北京:化学工业出版社,2006.583.

社,2006.583.

[8] 李子东,李广宇,刘志军,等.实用胶粘技术[M].第2版.北京:国防工业出版社,2007.313.

[9] 吴S.高聚物的界面与粘合[M].潘强余,等译.北京:纺织工业出版社,1987.394.

[10] Petrie E M.Handbook of Adhesives and Sealants[M]. New York: McGraw-Hill, 2000.272.

[11] Amstock J S. Handbook of Adhesives and Sealants in Construction[M]. New York: McGRAW-HILL, 2001.3.

How can we benefit from wonderful effects of silane coupling agents

LI Zi-dong, LI Chun-hui, LI Guang-yu, REN Rui-rui

(Shenyang Polytechnic University, Shenyang, Liaoning 110015, China)

Abstract: The conventional varieties and new products of silane coupling agents were introduced. Mechanism, performance improvements, application method and notice were also summarized. It proposed that only correctly using them can highlight the effects of silane coupling agents and give us a great deal of benefits.

Key words: silane coupling agent; mechanism; performance improvement; application method

热烈祝贺

“上海市粘接技术协会-同济大学材料学院” 胶粘剂技术服务中心成立

随着胶粘剂行业的发展,产品更新换代的加快,胶粘剂企业对新技术新产品的需求越来越强烈。为了提高我国胶粘剂行业整体技术创新水平,本着更好地为企业会员服务的原则,上海粘接技术协会联合同济大学材料学院,共同建立“上海粘接技术协会-同济大学材料学院胶粘剂技术服务中心”,搭建产学研服务平台,共同促进胶粘剂行业的技术进步和发展。

本中心拥有大批来自高校、科研院所以及生产应用企业不同胶粘剂系列领域长年从事胶粘剂产品研发、生产及应用的行业资深专家组成专家服务团队,技术人才丰富,研发力量雄厚。

本中心主要为相关胶粘剂企业提供技术咨询、技术服务、技术开发和技术转让等全方位立体化的技术研发服务,期待与企业合作共同促进胶粘剂行业的创新和发展!

具体服务项目有:

1. 胶粘剂配方的开发

胶粘剂配方是产品质量的核心、是企业赖以生存的根本,同时也是实现差异化竞争获取高附加值的保证。

本中心依靠具有丰富经验的技术专家和先进实验分析测试设备为相关企业提供胶粘剂开发服务,特别是开发具有国际先进水平等高技术含量的胶粘剂以及新应用领域的胶粘剂产品。

2. 共建联合研发中心

本中心与企业合作共同建立技术研发中心,作为企业的技术支持部门,为企业提供专利、技术情报、研发方案、技术开发、技术项目申报以及技术培训等全方位的技术服务。

3. 胶粘剂选型以及使用测试

为用胶企业提供一站式打包服务(包括选择、测试、分析、评估),提供最佳的胶粘剂选择及使用方案。

联系人: 贾老师 021-65983799 13585852368

地址: 上海赤峰路65号同济大学科技园701室 网址: www.51nj.cn