

# 硅烷偶联剂的研究与应用

沈 玺 高雅男 徐 政

同济大学材料科学与工程学院 (上海 200092)

**【摘要】** 硅烷偶联剂是应用最广的一类偶联剂。本文阐述了其结构特征、偶联机理与使用技术,着重综述了硅烷偶联剂的应用范围与具体应用效果,最后展望了硅烷偶联剂的发展方向。

**【关键词】** 硅烷偶联剂 结构 机理 改性 应用

## Research and Application of Silane Coupling Agents

Shen xi Gao Yanan Xu Zheng

Department of Material Science and Engineering, Tongji University (Shanghai 200092)

**【Abstract】** Silane coupling agent is a chemical substance, which can enhance the interface adhesion between inorganic fillers and resins. In the paper, The chemical structures, coupling mechanisms and applying methods of silane coupling agent are described. The application area and effects of couple agents are chiefly introduced. In the end their development trends are proposed.

**【Key words】** silane coupling agents structure mechanism modification application

### 1 前言

硅烷偶联剂最早是于 20 世纪 40 年代由美国联合碳化物公司和道康宁公司首先开发的,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。随后,由于硅烷偶联剂独特的性能和显著的改性效果,以及新产品的不断问世,使其应用领域日益扩大。继而在橡胶、塑料、填充复合材料、环氧封装材料、弹性体、涂料、粘合剂和密封剂等方面获得了广泛地应用。使用硅烷偶联剂可以极大地改进上述材料的机械性能、电气性能、耐候性、耐水性、难燃性、粘接性、分散性、成型性以及工艺操作性等等。事实上,硅烷偶联剂已成为材料工业必不可少的助剂之一。迄今为止,国内外文献报道的已知结构的有机硅烷偶联剂已有 100 多种,目前常用的硅烷偶联剂品种(国外牌号)及其化学结构式列于下表 1。

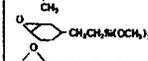
### 2 硅烷偶联剂的结构及作用机理

#### 2.1 硅烷偶联剂的结构特征

硅烷偶联剂是一类具有特殊结构的低分子有机硅化合物,其通式为  $RSiX_3$ , 式中 R 代表氨基、巯基、

乙烯基、环氧基、氰基及甲基丙乙烯酰氧基等基团,这些基团和不同的基体树脂均具有较强的反应能力,X 代表能够水解的基团,如卤素、烷氧基、酰氧基等。因此,硅烷偶联剂既能与无机物中的羟基又能与有机聚合物中的长分子链相互作用,使两种不同性质的材料偶联起来,从而改善生物材料的各种性能<sup>[1]</sup>。

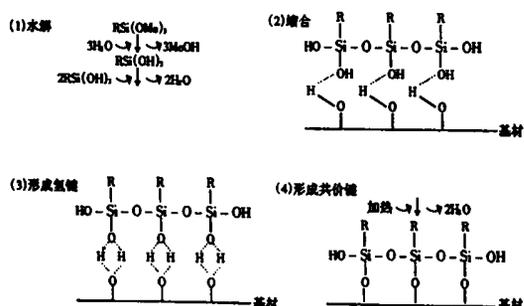
表 1 常用有机硅烷偶联剂

| 商品名称   | 化学名称                | 结构式   |
|--------|---------------------|---|
| A-143  | γ-氨基三甲氧基硅烷          | $CH_3(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$   |
| A-151  | 乙烯基三甲氧基硅烷           | $CH_2=CHSi(OCH_3)_2$  |
| A-171  | 乙烯基三甲氧基硅烷           | $CH_2=CHSi(OCH_3)_2$  |
| A-174  | γ-(甲基丙烯酰氧基)三甲氧基硅烷   | $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$  |
| A-186  | β-(3,4-环氧环己基)三甲氧基硅烷 |  |
| A-187  | γ-缩水甘油醚氧丙三甲氧基硅烷     | $CH_2=CH-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$  |
| A-189  | γ-缩水甘油三甲氧基硅烷        | $HSi(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$  |
| A-1100 | γ-氨基三甲氧基硅烷          | $NH_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$   |
| A-1120 | N-(β-乙基)-γ-氨基三甲氧基硅烷 | $NH_2(CH_2)_2NHCH_2CH_2Si(OCH_3)_2$   |
| A-1160 | γ-巯基三甲氧基硅烷          | $NH_2CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$   |

#### 2.2 硅烷偶联剂的作用机理

硅烷偶联剂在两种不同性质材料之间的界面作用机理已有多种解释,如化学键理论、可逆平衡理论和物理吸附理论等<sup>[2]</sup>。但是,界面现象非常复杂,单

一的理论往往难以充分说明。通常情况下,化学键合理论能够较好地解释硅烷偶联剂同无机材料之间地作用。根据这一理论,硅烷偶联剂在不同材料界面的偶联过程是一个复杂的液固表面物理化学过程。首先,硅烷偶联剂的粘度及表面张力低,润湿能力较高,对玻璃、陶瓷及金属表面的接触角小,可在其表面迅速铺展开,使无机材料表面被硅烷偶联剂润湿;其次,一旦硅烷偶联剂在其表面铺展开,材料表面被浸润,硅烷偶联剂分子上的两种基团便分别向极性相近的表面扩散,由于大气中的材料表面总吸附着薄薄的水层,一端的烷氧基使水解成硅羟基,取向于无机材料表面,同时与材料表面的羟基发生水解缩聚反应;有机基团则取向于有机材料表面,在交联固化中,二者发生化学反应,从而完成了异种材料间的偶联过程<sup>[3]</sup>。化学反应的简要方程式如下:



### 3 硅烷偶联剂的使用技术

#### 3.1 选用原则

如前所述,正因为硅烷偶联剂分子中包含有 X 基、R 基两种不同反应基团,所以才能起到把有机材料与无机物进行化学结合的媒介作用。但 X 基的不同只能影响水解速度,对复合材料的性能基本上无影响。因此,选用有机材料最合适的偶联剂,即考虑 R 基与有机材料的化学性质,是使复合材料获得最佳性能的重要条件。例如,对不饱和聚酯可选有乙烯基、环氧基及甲基丙稀酰氧基硅烷偶联剂;聚氨酯宜选用氨基硅烷;环氧树脂宜选用环氧基或氨基硅烷;酚醛树脂宜选用氨基或脲基型有机硅烷;烯经聚合物宜选用乙烯基型有机硅烷;硫磺硫化的橡胶宜选用疏基型有机硅烷偶联剂。

选择硅烷偶联剂时,需要注意的是:在偶联剂与聚合物反应的同时,还存在着聚合物自身的反应和偶联剂的自聚反应,如果偶联剂与聚合物的反应速度太慢,则达不到理想效果。

#### 3.2 处理技术

正确使用硅烷偶联剂才能真正起到偶联作用。硅烷偶联剂的实际使用方法主要有两种:预处理法和整体掺合法。

所谓预处理法就是先用偶联剂对无机填料进行表面处理,制成活性填料,然后再加入到聚合物中。根据处理方法不同可分为干法和湿法。干法即喷雾法,是将填料充分脱水后在高速分散机中,于一定温度下与雾状的偶联剂反应制成活性填料;湿法也称溶液法,是将偶联剂与其低沸点溶剂配制成一定浓度的溶液,然后在一定温度下与无机填料在高速分散机中均匀分散而达到调料的表面改性。

在不能使用预处理法的情况下或仅使用预处理法还不够充分时,可采用整体掺合法,即将硅烷偶联剂掺入无机填料合聚合物中,一起进行混炼。此法优点是偶联剂用量可随意调整,并一步完成配料,但其用量较多。

实际使用中真正起到偶联作用的是很少量的偶联剂所形成的但分子层,过多添加偶联剂是没有必要的。硅烷偶联剂的用量与其种类以及填料表面积有关<sup>[4]</sup>,其计算公式为

$$\text{硅烷偶联剂用量} = \frac{\text{填料用量} \times \text{填料表面积}}{\text{硅烷最小包覆面积}}$$

填料表面积不明时,硅烷偶联剂的加入量可确定为填料的 1% 左右。

### 4 硅烷偶联剂的应用效果

#### 4.1 应用范围

硅烷偶联剂的应用十分广泛,归纳起来有以下几方面。

##### 4.1.1 用作表面处理剂

主要用于玻璃纤维的表面处理,能改善玻璃纤维和树脂的粘接性能,大大提高玻璃纤维增强复合材料的强度、电气、耐水、耐候等性能;即使在湿态,也能显著提高复合材料的机械性能。

##### 4.1.2 用于无机填料填充塑料

可预先对填料进行表面处理,也可直接加入素质中。能改善填料在树脂中的分散性及粘接力,改善工艺性能和提高填充塑料(包括橡胶)的机械、电气和耐候等性能。

##### 4.1.3 用作密封剂、胶粘剂和涂料的增粘剂

能提高密封剂、粘接剂和涂料的粘接强度、耐水性、耐高温、耐气候等性能。

#### 4.1.4 用作粘合促进剂

用于难粘材料聚烯烃(如 PE, PP)和特种橡胶(如硅橡胶、EPR、CR、氟橡胶)的粘合促进剂。

#### 4.1.5 用作纺织助剂

与有机硅乳液并用,可提高纺织品的服用性能,织物具有柔软、丰满、回弹性好、防皱挺刮、防水抗静电、耐洗、穿着舒适等优点。

#### 4.1.6 用于生化、环保方面

硅烷偶联剂是制备硅树脂固相酶载体的重要原料。并可使固化酶不溶于水,未失活的固相酶经过滤后还可继续使用,不仅提高了生物酶的利用率,还能避免造成污染和浪费。

#### 4.1.7 用于“假牙”成型

国内牙科中“假牙”,一般系用改性甲基丙烯酸酯类聚合物与填料制成。为提高它们之间粘合力,以提高“假牙”的强度和刚度,在其未固化前,配方中加入 KH-570 硅烷偶联剂。除此之外,硅烷偶联剂还广泛用作防水剂、交联剂、金属的防腐剂、玻璃和陶瓷的保护剂、纤维和皮革的整理剂以及石油开发和运输的助剂。某些偶联剂(如 - 氨基三乙氧基硅烷、- 氯丙基三乙氧基硅烷)遇明火不然,还可作为助燃剂等<sup>[5]</sup>。

### 4.2 具体应用效果

#### 4.2.1 偶联剂在橡胶中的应用效果

##### 4.2.1.1 对橡胶 - 填料相互作用的影响

采用纳米材料作为橡胶补强剂时,由于纳米粒子是在非平衡、苛刻条件下制得的,其表面原子处于高度活化状态,表面能量很大,纳米粒子之间容易凝聚成团,加之纳米粒子的表面特性及其较低的分散能,导致其与橡胶的相容性较差。为提高纳米粒子对橡胶的相容性,贾红兵等人<sup>[6]</sup>研究了不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑 - 橡胶相互作用的影响。结果表明:经偶联剂处理后,纳米白炭黑具有较低的表面能,易被橡胶大分子浸润,提高了白炭黑填料的分散程度。同时由于偶联剂在橡胶和填料之间起着桥梁作用,增强了纳米白炭黑粒子与橡胶基质的界面粘附,提高了其对橡胶基质的补强能力。

##### 4.2.1.2 对橡胶硫化特性的影响

在橡胶硫化过程中加入偶联剂能改善胶料的硫化特性,使橡胶制品的加工性能与力学性能显著提高。罗权琨等人<sup>[7]</sup>研究了硅烷偶联剂用量对硅橡胶硫化特性的影响。发现加入硅烷偶联剂的硅橡胶,

其硫化动力曲线的转矩值,比未加硅烷偶联剂的空白胶料的转矩值明显降低;随着硅烷偶联剂用量的增加,硫化速度越来越慢,硫化时间越来越长,最大转矩值随之下降。贾红兵等人研究了双(-三乙氧基硅丙基)四硫化物(Si-69)对炭黑补强硫化胶性能的影响。发现随着 Si-69 用量的增加,胶料硫化时间延长,硫化速度减小<sup>[6]</sup>。这说明 Si-69 抑制了硫化反应。

##### 4.2.1.3 对胶料物理机械性能的影响

何益艳等人认为,硅烷偶联剂在体系中起着偶联和填充作用,当偶联剂用量较少时,橡胶大分子受束缚小,易滑动取向,应力分布均匀,因而拉伸强度较高;随着偶联剂用量的增加,偶联剂分子数增加,橡胶大分子受束大,不易滑动,应力分布不均匀,因而拉伸强度减小;偶联剂用量继续增加,过量的偶联剂填充于体系中,使大分子链易滑动取向,应力分布均匀,拉伸强度反而增大<sup>[8]</sup>。

硅烷偶联剂还可以改善填充橡胶的物理加工性能。由于硅烷偶联剂提高了填料和基胶之间的相容性、易分散性,从而降低了胶料的粘度,缩短了混炼时间,改善了挤出加工性能,提高了产品质量。

#### 4.2.2 硅烷偶联剂在塑料中的应用

##### 4.2.2.1 用作原料来合成有机硅塑料

以甲基或苯基硅烷为单体经水解、缩合形成有机硅树脂,然后与云母、石棉、玻璃纤维或玻璃布等填料,经压塑或层压制成热固性的有机硅塑料,它有着较高的耐热性,较优良的电绝缘性和耐电弧性以及防水、防潮等性能。

##### 4.2.2.2 用作改性塑料及聚合物

市场上销售的水交联型聚烯烃、湿气固化型丙烯酸<sup>4/4</sup>有机硅涂料等就是利用了三烷氧基甲烷基遇水分解自缩合,形成硅氧烷键的性质。此外,日本室素公司 4-氨基苯三甲氧基硅烷改性制得低热膨胀性、粘结性聚酰亚胺美国道康宁公司以氨基苯氧基丙基三甲氧基硅烷制得含烷氧基硅烷的聚酯酸乙烯酯粘接剂。

##### 4.2.2.3 用作复合材料的偶联剂

###### (1) 在玻璃纤维增强塑料(玻璃钢)方面的应用

玻璃钢是由玻璃纤维或玻璃布涂布不饱和聚酯或酚醛之类的热固性树脂后层压固化而得,所用的玻璃纤维或玻璃布一般需用硅烷偶联剂进行处理,以提高玻璃钢的湿态机械性能、电气性能,降低吸水

率,改善外观。

### (2) 在矿物填充热固性塑料中的应用

硅烷偶联剂能改善无机填料在树脂中的分散性粘合性能。采用硅烷偶联剂作为填料的表面处理剂,充分改善填料在酚醛树脂中的分散性及粘合力,提高砂轮的刚性和抗弯、拉伸等强度。上海砂轮厂在酚醛树脂切割砂轮中加入 0.5%“南大-42”硅烷偶联剂,使砂轮的拉伸强度提高 36%,砂轮的线速度从 50 米/秒,提高到 60.7 米/秒,而且次品率大大下降。

### (3) 在矿物填充热塑性塑料中应用

热塑性塑料如聚乙烯、聚丙烯无反应的基团,使用偶联剂的效果一般不显著,但在复合材料中加入某些能产生游离基的助剂,使硅烷偶联剂与树脂反应,则可以改善大多数含无机填料的热塑性塑料的物理性能和颜料在塑料中的分散性,以及保护塑料在水中浸泡时免受水的侵蚀。同时,对玻纤增强热塑性树脂,硅烷偶联剂赋予的性能远超过玻璃,当混合料处于有害的条件下,可保持良好的物理和电气性能。硅烷偶联剂与矿物填料混合,可提高填充体系的物理和湿电气性能指,使其接近或在有些情况下超过非填充树脂<sup>[9]</sup>。

## 5 总结与展望

随着高性能和高功能化复合材料的迅速发展,对硅烷偶联剂的性能及其使用技术也提出了新的更高的要求。比如,为使一种偶联剂能适应多种树脂,需要多功能硅烷;为排除填料本身性质(酸性、碱性

等)对复合材料的影响,需要能够使填料表面钝化的硅烷等等。从而促使研究工作者不断开发多功能新型硅烷偶联剂,并使从单一使用硅烷偶联剂向同时多种复合使用的方向发展。此外,借助于现代分析测试手段,研究复合材料的界面特征及其改性技术,可以进一步提高硅烷偶联剂的应用效果。

## 参考文献

- 1 (美) E. P. 普鲁特曼等. 硅烷和钛酸酯偶联剂 [M]. 上海:上海科学技术文献出版社,1987
- 2 廖俊,陈家云,康宇峰等. 硅烷偶联剂及其在复合材料中的应用. 化工新型材料,2001,29(9):26-28
- 3 Kinloch A J. Adhesion and adhesives science and technology. Chapman and Hall Ltd, 1987. 154
- 4 刘光焯等. 塑料技术,1990,(4):9-12
- 5 陈世容,瞿晚星. 偶联剂的应用进展. 有机硅材料,2003,17(5):28-31
- 6 贾红兵等. 偶联剂对碳黑补强硫化胶性能的影响. 橡胶工业,1998,45(9):532
- 7 罗权琨,王真智. 硅烷偶联剂对硅橡胶性能的影响. 特种橡胶制品,1998,19(5):7
- 8 何益艳,张吉才,杜仕国. 偶联剂在橡胶中的应用. 弹性体,2002,12(4):55
- 9 何胜刚. 硅烷偶联剂及其在塑料中的应用. 石家庄化工,1996,(2):15-19

(收稿日期:2006-01-05)

## 超声波治疗前列腺癌效果显著

法国研究人员近日宣布,他们利用超声波,在不开刀的情况下成功地切除了前列腺癌患者的肿瘤,并且使术后出现副作用的患者比例大幅下降。

研究人员利用通常用来观察胎儿活动的超声波进行研究。使用这种超声波对人体内进行扫描是无害的,但是,如果该声波束被集中在一个位置,便会将人体组织的温度升高到 60℃,从而将细胞杀死。研究人员利用超声波的这种特性,将其深入患者体内,一点点地将患者的整个肿瘤切除。

研究人员选取了 240 名老年前列腺癌患者,他们因为年岁过高,所以不宜进行前列腺切除手术。在用超声波切除了这些患者的肿瘤后,科学家还对他们进行了长达 5 年的跟踪调查。调查显示,其中 65% 的患者 5 年间体内再未出现癌细胞,这与前列腺切除手术的成功率相当。另外,这些患者术后出现小便失禁的比例仅为 8%,而切除前列腺的患者出现该副作用的比例高达 80%。

研究人员计划利用这种方法治疗其他的癌症。英国皇家医院的癌症专家加伊·特哈尔说,“此项研究最终将为多种癌症的治疗带来重大变革。”