

硅烷偶联剂在聚氨酯密封胶中的应用

张建安 杨建军 吴庆云 吴明元 唐礼道

(安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

摘 要 论述了硅烷偶联剂的偶联机理及其作为封端剂、粘接促进剂和干燥剂在聚氨酯密封胶中的应用。介绍了硅烷偶联剂改性聚氨酯预聚物的方法和密封胶的配制以及不同的硅烷偶联剂对改性聚氨酯密封胶性能的影响。

关键词 硅烷偶联剂, 聚氨酯, 密封胶, 封端剂, 粘接促进剂, 干燥剂

中图分类号 TQ 323. 8

文献标识码 A

文章编号 1000-6613(2005)03-0260-05

Application of Silane Coupler in Polyurethane Sealant

Zhang Jian'an, Yang Jianjun, Wu Qingyun, Wu Mingyuan, Tang Lidao

(Institute of Polymer Material of Anhui University, Hefei 230039)

Abstract The coupling mechanism of silane coupler and its use as endcapper, adhesion promoter and dehydrating agent in polyurethane sealant are discussed. The preparation method of silylated polyurethane sealant and the influences of different silanes on sealant properties are also described.

Key words silane coupler, polyurethane, sealant, endcapper, adhesion promoter, dehydrate agent

聚氨酯密封胶是 3 种高性能弹性密封胶之一, 使用寿命可达 15~20 年, 已被广泛用于建筑工程、交通运输和电子工业^[1]。与双组分聚氨酯密封胶相比, 单组分聚氨酯密封胶使用方便, 不用调配, 易挤出, 与多种材料的粘接力较强, 而且适用于自动化流水线作业, 因此单组分聚氨酯密封胶的开发和利用备受重视^[2]。单组分聚氨酯密封胶固化是利用空气中微量水分作为交联促进剂而固化的反应型密封胶, 产品长期稳定储存困难, 固化时释放的二氧化碳易使密封层产生气孔, 降低了材料的力学性能和材料的密封性能, 并且树脂的深层固化较慢, 表面易发黏, 同玻璃及金属等无孔材料粘接一般需涂底胶, 胶层耐热、耐老化性能也略显不足^[3]。

用功能性硅烷偶联剂改性聚氨酯密封胶早在 20 世纪 60 年代已有报道^[4]。硅改性聚氨酯密封胶不含游离—NCO 基团, 将聚氨酯链端的—NCO 基团转化为可水解的烷氧基团, 以硅烷的固化机制代替异氰酸酯固化机制, 固化过程中无气体释放。硅烷改性聚氨酯分子中含有硅氧键和极性的氨基键, 具有卓越的耐候性, 粘接密封性能更为优异, 不但对常用的建筑材料如石材、玻璃、混凝土、金属等有良好的粘接密封性, 近年来胶接对象已扩大到多种塑料, 如 PVC、聚酰胺树脂、聚碳酸酯、玻璃纤维、ABS 和 PS 等, 甚至油漆面和有机物污染

的表面。

目前, 硅烷改性聚合物的研究十分活跃, 如硅烷改性聚醚(MS)、硅烷改性聚氨酯(SPUR)等, 其中 SPUR 是以聚氨酯为主链通过硅烷封端改性, 是一个重要的发展方向。硅烷偶联剂的品种很多, 可以作为封端剂、粘接促进剂和干燥剂应用到密封胶中。不同分子结构的偶联剂在密封胶中的功能和作用不同, 并且直接影响密封胶的使用性能。因此硅烷偶联剂的选择是近年来国内外研究者研究的重点和热点。

1 硅烷偶联剂的偶联机理

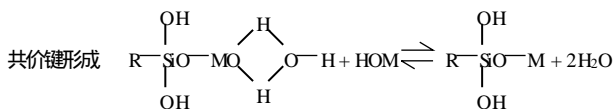
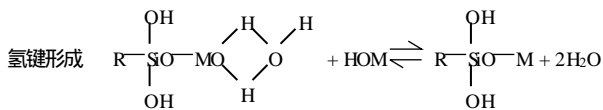
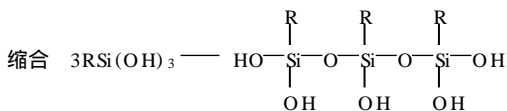
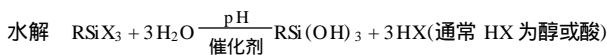
硅烷偶联剂是一类具有特殊结构的低分子有机硅化合物。在它的分子中, 同时具有能与无机材料与有机材料(如合成树脂)结合的反应基团。因此通过硅烷偶联剂可使两种性能差异很大的材料偶联起来, 以提高复合材料的性能和增加粘接强度, 从而获得性能优异的、可靠的新型复合材料。常见偶联剂分子式为 R_nSiX_{4-n} , 其中 X 为可水解基团, 如卤素、烷氧基、酰氧基等, 这些基团易水解成硅醇而与无机物质(玻璃、硅石、金属、黏土等)表面的

收稿日期 2004-10-12; 修改稿日期 2004-12-27。

第一作者简介 张建安(1974—), 男, 助理研究员。电话 0551-5107614-630; E-mail ZJA1974@126.com。

氧化物或羟基反应, 生成稳定的硅氧键; R 为不能水解的反应性有机官能基, 可以是氨基、苯乙烯基、乙烯基、甲基丙烯酰氧基、氯烷基、巯基、芳基、环氧基、脲基等基团, 常与胶黏剂基体树脂中的有机官能团发生化学结合^[5]。

硅烷偶联剂封端的聚氨酯预聚体, 以硅烷固化化学代替单组分聚氨酯的异氰酸酯固化化学, 在适宜的催化剂作用下, 在遇到湿气后, 可水解的烷氧基团与水反应, 水解生成硅醇基, 进而与底材的表面羟基形成氢键或缩合成 $-\text{SiO}-\text{M}$ 共价键 (M 为无机表面), 同时, 硅烷各分子间的硅醇基又相互缩合、齐聚形成网状结构的膜覆盖在底材表面, 最终的聚合物可以看作是通过硅氧烷基固化的聚氨酯, 化学反应的简要方程式如下^[6]:



偶联剂的偶联作用是通过氢键和共价键使两种材料连接起来, 远比单纯的范德华引力强。因此, 通过使用硅烷偶联剂, 可在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”, 把两种性质完全不同的材料连接在一起, 这样就增加了界面层的胶接强度。

2 硅烷偶联剂的选择

硅烷偶联剂的品种很多, 可以作为封端剂、粘接促进剂和干燥剂加入密封胶中。不同分子结构的偶联剂在密封胶中的功能和作用不同, 引入硅烷偶联剂的结构对固化速率、柔韧性、粘接力、断裂伸长率和断裂强度等性能影响很大, 并且直接影响密封胶的使用性能。

对于端基是羟基的预聚体则要加入含异氰酸酯基的功能性硅烷, 如 Witco 公司的 Silquest Y-5187 (—异氰酸酯基—丙基三甲氧硅烷), 在无催化剂的条件下, 加入过量的偶联剂进行反应, 使预聚体接上可水解性的硅烷, OH/NCO 摩尔比在 (0.75~0.95) 1, 制得的密封胶稳定性和力学性能优良^[7]。

含异氰酸酯基的功能性硅烷品种少, 报道最多的是含氨基的功能性硅烷, 其品种多、应用广, 有更大的选择空间。清华大学的史小萌等^[8]以聚醚多元醇、甲苯二异氰酸酯等为主要原料, 合成了几种不同结构的硅烷化聚氨酯预聚物。其中以仲胺类活性硅烷为封端剂制成的硅烷化聚氨酯, 其性能优于用其他封端剂封端的硅烷化聚氨酯; 摩尔质量高的硅烷化聚氨酯断裂伸长率高, 模量和强度低; 反之, 摩尔质量低的硅烷化聚氨酯的断裂伸长率低, 模量和强度高。

夏磊等^[9]用聚环氧丙烷二元醇 (PPG-2000) 和 TDI 合成端异氰酸酯预聚体, 再加入过量 5%~10% 的 KH-550 制得硅烷化聚醚。而后加入固化催化剂室温湿气固化, 这种密封胶的断裂强度大大超过了丙烯酸密封胶, 也超过了硅酮密封胶; 断裂伸长率超过了聚硫密封胶, 柔性也较聚硫密封胶好, 且具有成本较低、环境友好等优点。

氨基的功能性硅烷分子上的氨基可以是伯氨基和仲氨基。与仲氨基相比, 含两个活泼氢的伯氨基硅烷活性更强, 能进一步与 NCO 基团反应, 使预聚体和密封胶的稳定性下降^[10]。最近, 史小萌等^[11]利用自制的硅烷作为聚氨酯预聚体的封端剂, 发现伯胺类硅烷封端后增黏剧烈, 表干时间很长, 固化活性低; 而含一个活泼 H 的硅烷封端后也是固化活性低且有残存的 NCO, 并从硅烷分子的结构上筛选出黏度增加适中、固化活性合适的硅烷。美国的 Crompton 公司^[12,13]采用新型封端剂, N-乙基-Y-氨基丁基三甲氧硅烷 (A-Link15), 开发出的硅烷改性聚氨酯密封胶, 封端效率高, 封端后固化速度快。由于它只含有仲氨基而不含伯氨基, 所以封端后不会使聚氨酯预聚体过分增黏, 预聚体的黏度能控制在可接受的范围内, 技术较先进。也有报道^[14]称采用伯氨基和仲氨基硅烷的混合物作为封端剂, 密封胶的稳定性、伸长率和固化速度均能满足要求。因此可以通过合成新的功能性硅烷以及选用不同硅烷的组合来提高密封胶的各项性能, 满足我们对性能的更高要求。

密封胶加入硅烷偶联剂后, 硅烷改性聚氨酯分子中含有硅氧键和极性的氨基键扩大了粘接对象, 如集装箱的粘接密封、汽车挡风玻璃、后窗玻璃和金属框架的粘接。特别是在提高对无机材料的粘接性能上更为突出。为了安全性和结构用途, 汽车工业上车窗玻璃的安装和密封都需要预涂底涂剂, 不但增加了操作工序和生产成本, 而且有可能粘污接

口表面和附近基材。Mahdi^[15]的研究表明，通过在聚氨酯中引入硅烷，提高了聚氨酯密封胶对玻璃的粘接性，而且不用底涂剂，甚至可胶接油漆面和有机物污染的表面。

密封胶中加入硅烷偶联剂不仅能提高黏合强度，而且还能改善胶黏剂的耐久性和耐湿热老化性能。聚氨酯虽然对许多材料具有较高的黏合力，但其耐久性不太理想，在加入硅烷偶联剂后其耐久性可得到显著改善。Helmut 的研究表明^[16]：使用 Dynasylan1189[3N-(n-丁基) 氨丙基三甲氧硅烷]与传统的预聚体可快速反应，转化率高，可制得无色、低黏度端硅烷预聚体；n-丁基取代使氨基基团具有了疏水性，从而使最终固化物耐湿热老化性能提高。

耐黄变性和耐老化性是密封胶在许多应用中的一个重要的考虑因素，用 Minolta Chroma Meter C210 测定处理前后(固化的密封胶在 80 °C 烘箱储存 7 天)的颜色变化。Misty Weiyu^[17]合成了两种新的偶联剂 N-丁基-4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷(Endcapper A)和 N-乙基-3-氨基-异丁基二甲氧基硅烷(Endcapper B)用作封端剂与 N-苯基-3-氨丙基三甲氧基硅烷(Endcapper C)和 N-苯基-3-氨异丁基甲基二甲氧基硅烷(Endcapper D)作比较。

从表 1、表 2 可以明显地看出，采用新型的含仲胺的硅烷封端剂 Endcapper A 和 Endcapper B 处理后，黄度指数(Yellow Index)明显降低，耐老化性能明显提高了。

表 1 不同硅烷封端剂对密封胶黄度指数的影响

封端剂	黄度指数	
	处理前	处理后
Endcapper A	3.33	10.23
Endcapper B	5.71	6.04
Endcapper C	4.78	56.86
Endcapper D	4.02	23.28

表 2 不同硅烷封端密封胶的耐老化性能

封端剂	干态剥离强度(lbs/in)		湿态剥离强度(lbs/in)	
	老化前	老化后	老化前	老化后
Endcapper A	6	9	14	12
Endcapper B	37	36	33	36
Endcapper C	22	8	14	5
Endcapper D	—	—	—	—

浸入水中 7 天后测试；在 38 °C、95%RH 下 21 天不能充分固化。

Wang Xiaobin 等^[18]尝试用小分子醇和硅烷偶联剂混合物作为封端剂来比较物理性能的优劣，发

现小分子醇(甲醇)和硅烷偶联剂(A-1110)的比例为 15 : 85 时，与 100%用 A-1110 封端的密封胶相比，其固化速率、表干时间不变，而力学性能得到改进；另外对密封胶的配方设计提供更大的灵活性，更重要的是降低了密封胶成本。

李永德的研究表明^[19]：不同的硅烷偶联剂封端率对密封胶拉伸强度和断裂伸长率影响很大。随烷氧基硅烷封端比例的提高，NCO 含量降低，因而能有效地减小密封胶的发泡，而表干时间延长；随封端比例的提高，密封胶拉伸强度提高的同时断裂伸长率降低，如图 1。综合各种因素，采用的烷氧基硅烷封端比例以 10%左右为宜，聚氨酯预聚物中三元醇的比例不应高于 50%，这样可以制得性能较好而成本较低的弹性密封胶。

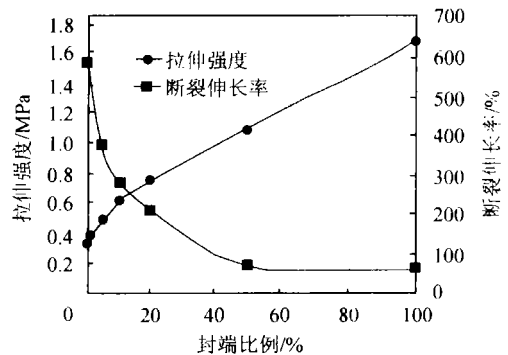


图 1 烷氧基硅烷封端比例对力学性能的影响

传统上一般用硅烷偶联剂作为粘接促进剂以改善和不同基材的粘接^[20]。硅烷封端聚氨酯预聚物体系不含 NCO 基团，因此可以添加多种氨基硅烷作为粘接促进剂，配制成具有稳定的储存期和优异的粘接性能单组分密封胶。常用的有 Silane A-1110、Silane A-1120、Silane A-2120、Silquest A-1170 和 Silane A-187 等，其用量一般在 0.8%~1.5%。硅烷化聚氨酯密封胶通常具有优异的粘接剥离强度，特别对玻璃、铝、混凝土浇注体和许多通用塑料(丙烯酸类除外)可以获得良好的粘接性能。采用二氨基硅烷如 A-1120 或 A-2120 可以明显改善和丙烯酸类塑料的粘接，这意味着采用 A-1120 或 A-2120 和 A-1170 的混合物作为粘接促进剂可以适用于更多塑料基材的粘接。Johnston^[21]考察了 N-甲基-4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷(Silane E)与常用的粘接促进剂 Silane A-1110、Silane A-1120、Silane A-2120、Silquest A-1170 和 Silane A-187 对密封胶的硬度、柔韧性和粘接性能的影响，结果发现

Silane E 作为粘接促进剂, 固化产物的硬度降低, 断裂伸长率增加而粘接力更强; 这是因为 Silane E 是仲胺类硅烷, 只含一个活泼氢, 减少了化学交联点, 并且硅氮原子之间的烷基链上的两个甲基取代基的位阻效应, 使产物的交联密度减小。

为了改善密封胶的储存稳定性, 加入某些硅烷偶联剂作为干燥剂。可作为干燥剂的硅烷, 其分子中的硅原子上一般连接 3 个或 4 个可水解的基团^[22]。干燥剂中可水解的基团可能和预聚体的端基相同, 但其活性更强, 会优先与密封胶中的水分反应, 防止在储存过程中的黏度增大或凝胶。分子中少于 3 个可水解的基团, 对改善密封胶的储存稳定性作用不大。作为干燥剂的硅烷用量在 0.1% ~ 10%, 用量过少, 对密封胶储存稳定性改进不足; 过多则降低密封胶的固化速率。常用的有三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、一氨丙基三乙氧基硅烷等。

大多数聚氨酯密封胶通过异氰酸酯交联, 这限制了 UV 稳定剂的使用, 也限制了这类材料的 UV 稳定性。不存在游离的 NCO 基团使得改性聚氨酯密封胶可以和多种填充剂配合, 以获得较高的耐候性。以 MDI-基硅烷化聚氨酯为基础的模型密封胶, 添加了各种抗氧化剂、紫外线和受阻胺光学稳定剂(HALS)后, 在 QUV 老化测试机上连续测试其耐候性, 结果显示常规的 UV 光稳定剂(TinuvinR213)和 HALS(TinuvinR662 LD)共用可以得到最好的结果。经 8 000 h 老化后, 密封胶的颜色和表面结构基本没有变化, 并仍能保持良好的弹性。

3 硅烷偶联剂改性聚氨酯预聚物的方法及密封胶的配制

聚氨酯预聚物由二苯基二异氰酸酯(MDI)和聚丙二醇($M_n = 4\ 000$ 或 $M_n = 2\ 000$), 采用的 NCO/OH 比例为 1.4 ~ 2.0, 在氮气保护下反应保持在 70 约 3 h, 直至异氰酸酯基团保持恒定。然后加入过量 5% ~ 10% 的含活泼氢有机官能硅烷, 如仲胺硅烷, 继续反应, 直至滴定不出异氰酸酯基团为止, 制成可湿固化的端硅烷聚氨酯。为加速反应, 可以采用 ppm 量级的二月桂酸二丁基锡作为催化剂。

硅烷改性聚氨酯密封胶除了基础聚合物之外, 还要加入增塑剂、填料、防老剂、触变剂、固化促进剂、颜料等。胶料是在带有水冷夹套并能抽真空的行星式搅拌机中进行, 所有的原料在使用前必须

严格脱水。改变原料的种类和配比可制得不同模量、硬度、伸长率的产品, 使用白炭黑作填料可制得透明产品。一种建筑密封胶的基本配方列于表 3^[23]。

表 3 硅烷 Y-9669 改性单组分聚氨酯密封胶配方

组 分	配比比例
硅烷封端聚氨酯	100
DIDP(增塑剂)	40
碳酸钙(3.5 μm)	40
碳酸钙(0.6 μm)	40
气相二氧化硅	6
Y-11343(粘接促进剂)	3
A-171(干燥剂)	1
二月桂酸二丁基锡	1

表 3 中硅烷改性聚氨酯密封胶的 MDI/PPG-4 000 = 1.4, 黏度 400 Pa·s, 断裂伸长率为 600%, 表干时间为 1 ~ 2 h, 100%模量为 0.34 MPa, 这正满足了中低模量建筑密封胶的要求。

4 不同硅烷偶联剂改性聚氨酯密封胶的性能

密封胶是以有机聚合物为基础的, 而它们所黏结的基质通常本质上是无机的, 如玻璃、金属和混凝土等。硅烷改善粘接性是通过化学方式同时粘接两种材料, 形成强力、耐用而且耐潮湿和耐温度影响的分子架桥。硅烷偶联剂改性聚氨酯密封胶的优势及应用文献报道很多, 值得关注的是不同分子结构的偶联剂在密封胶中的功能和作用及对密封胶的使用性能的影响。能用于改性聚氨酯密封胶的硅烷偶联剂的品种很多, 不同分子结构的偶联剂在密封胶中的功能和作用不同, 并且直接影响密封胶的使用性能。Dr. Ta-Min Feng^[23]考察了不同偶联剂对密封胶的伸长率、固化速度和交联密度的影响。见表 4、表 5 和表 6。

表 4 不同硅烷偶联剂封端的聚氨酯密封胶的性能

硅烷	断裂强度 / MPa	断裂伸长率 / %	撕裂强度 / N·mm ⁻¹	邵氏硬度 A	表干时间 / h
A-189	3.93	80	13.13	60	3
Y-1170	6.13	25	7.00	85	1
Y-11159	3.10	110	16.63	60	3
A-1110	5.85	65	9.63	75	2
Y-9669	5.10	105	9.63	65	1
Y-11542	5.51	90	12.25	NA	1

MDI/PPG-2000 的 NCO/OH = 2.0。OSI 公司的产品。

表 5 不同硅烷偶联剂封端的聚氨酯密封胶的性能

硅烷	断裂强度 /MPa	断裂伸长率/ %	100%模量 /MPa	撕裂强度 /N·mm ⁻¹	邵氏硬 度 A	表干时 间/h
A ⁻ 189	1.38	580	0.21	7.0	40	4
Y ⁻ 11159	2.00	585	0.28	7.88	45	4
Y ⁻ 9669	2.41	590	0.34	7.53	43	0.5
Y ⁻ 11542	1.24	350	0.34	5.25	30	3
A ⁻ 1110	1.79	390	0.41	8.23	47	2

MDI/PPG⁻ 2000 的 NCO/OH = 1.5。 OSI 公司的产品。

表 6 不同硅烷偶联剂封端的聚氨酯预聚物的交联密度

硅烷封端聚氨酯预聚物	交联度 (T ¹ , T ² , T ³)/%
A ⁻ 1110	83{5, 42, 53}
Y ⁻ 9669	80{0, 59, 41}
Y ⁻ 11542	84{3, 43, 54}

MDI/PPG⁻ 4000 = 1.5; T¹, T², T³ 代表参与缩合交联反应的烷氧基分别为 1、2、3, 由²⁹SINMR 测定, 按交联度(%) = (1 × % T¹ + 2 × % T² + 3 × % T³)/3 计算。

由表 4、表 5 和表 6 可以看出, 同一种偶联剂封端的密封胶, 不同的 NCO/OH 比值对其物理性能的影响不同; 在 NCO/OH = 2 时合成的聚氨酯预聚物的相对分子质量小, 硅烷封端后交联点增多且交联点之间的分子链短, 导致交联密度增大, 因此密封胶固化后力学强度高、断裂伸长率低而硬度大。同样, 不同的硅烷偶联剂对聚氨酯密封胶物理性能的影响也很大。以 Y⁻ 9669 改性的密封胶为例, 不但密封胶有较大的伸长率而且固化速率快, 这是因为 Y⁻ 9669 分子中推电子基团苯基的存在, 倾向于形成扩链而不是交联, 减少了交联密度。由于每个硅烷 A⁻ 1170 分子上连接 6 个可水解的烷氧基团, 因此制得的预聚物含有较高的交联密度, 与其他几种偶联剂封端的密封胶相比具有较高的模量和较低的柔性。

因此, 可以针对不同的应用场合对性能的要求, 选择不同的基础聚合物和硅烷偶联剂, 充分发挥硅酮及聚氨酯两类聚合物的性能优势, 并补偿其不足, 可以方便地配制出高、中、低不同模量的产品, 广泛用于建筑、交通、工业和汽车等领域。

5 结 语

硅烷偶联剂改进了聚氨酯密封胶的性能和扩大了它的应用领域, 是常规聚氨酯技术的扩展。新的功能性硅烷偶联剂的发展和在聚氨酯密封胶中的使用, 可以使单组分室温湿气固化密封胶具有优良的粘接性

能、UV 稳定性、耐候性、耐化学性以及广阔的力学性能, 适用于从低到高不同模量的使用要求。

参 考 文 献

- 1 我国聚氨酯胶剂现状和“十五”发展建议 [J]. 中国胶粘剂信息, 2001, (3): 27~31
- 2 华立. [J]. 聚氨酯信息, 2001, (6): 7~8
- 3 叶青莹. [J]. 中国胶粘剂, 2001(8): 34~36
- 4 Seiter G M. [P]. US 3627722, 1971
- 5 陈世容, 瞿晚星, 徐卡秋. [J]. 有机硅材料, 2003, 17(5): 28~31
- 6 Kinloch A J. Adhesion and Adhesives Science and Technology [M]. London: Chapman and Hall Ltd, 1987, 154
- 7 Kuroda Kenji, Miyagawa Masamitsu, Miwa Masahiro. One - package Thixotropic Polyurethane Resin Composition [P]. US 6255433, 2001
- 8 史小萌, 马启元, 戴海林. [J]. 粘接, 2003, 24(3): 16~19
- 9 夏磊, 高宏州, 徐社阳等. [J]. 广州化学, 2000, 25(3): 6~9
- 10 Berger Mitchell H, Mayer Walter P, Ward Robert J. Silane - containing Isocyanate - terminated Polyurethane Polymers [P]. US 4374237, 1983
- 11 史小萌, 戴海林, 马启元. [J]. 热固性树脂, 2003, 18(1): 10~13
- 12 Huang M W, Handel R E. [J]. Adhesives Sealants and Industry, 1999, 52 (3): 23~26
- 13 Huang M W, Johnston R R. [J]. Eurobond, 1999
- 14 Huber Hans, Hansel Eduard, Geier Gerhard. Crosslinking Resin Mixtures [P]. US 4474933, 1984
- 15 Mahdi Syed Z, Hsieh Harry W. Method of Bonding a Window to a Substrate Using a Silane Functional Adhesive Composition [P]. US 6828403, 2004
- 16 Helmut Mack. [J]. Adhesives Age, 2000, 43(8): 28~33
- 17 Huang Misty Weiyu, Waldman Bruce A. Silane Endcapped Moisture Curable Compositions [P]. US 6197912, 2001
- 18 Wang Xiaobin, Kubish Scott D, Briddell Brian. Silylated Polyurethanes for Adhesives and Sealants with Improved Mechanical Properties [P]. US 6498210, 2002
- 19 李永德, 谭上飞. [J]. 化学建材, 2000, 16(1): 32~33
- 20 吴森纪. 有机硅及其应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1990
- 21 Johnston Robert R, Lehmann Patrice. Compositions of Silylated Polymer and Aminosilane Adhesion Promotes [P]. US 6310170, 2001
- 22 Wu Zyan, Heberer Daniel P. Silane Functional Adhesive Composition and Method of Bording a Window to a Substrate without a Primer [P]. US 6649016, 2001
- 23 Dr. Ta - Min Feng. [J]. Adhesives Age, 1995, 38(4): 30~32

(编辑 胡晓丹)