



硅烷偶联剂

在有机胶粘剂中的应用

目前,胶粘剂的应用已渗透到国民经济的各个领域,在很多场合下,胶粘剂能有效地代替焊接、铆接、螺接和其它机械联接,为各生产战线简化工艺、节约能源、降低成本、提高经济效益提供了有效途径。随着科学技术的飞速发展,对胶粘剂的性能及粘接技术提出了越来越高的要求。因不同材料具有不同的界面性能,在粘接过程中为了在胶粘剂和被粘物表面之间获得一坚固的粘接界面层,常利用含有反应性基团的偶联剂与被粘物固体表面形成化学键来实现。可以用作偶联剂的物质有有机硅烷类、钛酸酯类、磷酸酯类以及某些有机酸等,其中又以硅烷偶联剂的应用最为成熟。

1 硅烷偶联剂在有机胶粘剂中的作用

硅烷偶联剂是能同时与极性物质和非极性物质产生一定结合力的化合物,其特点是分子中同时具有极性和非极性部分,可用通式表示为 $Y(CH_2)_nSiX_3$,其中 Y 表示烷基、苯基以及乙烯基、环氧基、氨基、巯基等有机官能团,常与胶粘剂基体树脂中的有机官能团发生化学结合;X 表示氨基、甲氧基、乙氧基等,这些基团易水解成硅醇而与无机物质(玻璃、硅石、金属、粘土等)表面的氧化物或羟基反应,生成稳定的硅氧键。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,这样就有效地改善了界面层的胶接强度。在胶粘剂中加入硅烷偶联剂不仅能提高粘合强度,而且还能改善胶粘剂的耐久性和耐湿热老化性能。例如聚氨基甲酸酯虽然对许多材料具有较高的粘合力,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。陈瑞珠等在研究钛合金粘接件的湿热耐久性问题时,通过在所用环氧胶粘剂中加入硅烷偶联剂,使得胶接件在经过湿热老化后的剪切强度保留率由 80%左右提高到 97%左右。硅烷偶联剂甚至可以直接用作胶粘剂,用于硅橡胶、氟橡胶、丁腈橡胶等与金属的粘接,如胶粘剂 CK-1 和 Chemlock 607(美国)即是硅烷类。

为改善有机胶粘剂的某些性能(如耐热性、自熄性、尺寸稳定性等),或是为降低有机胶粘剂的成本,经常要在胶粘剂中加入一些无机填料。如果预先用硅烷偶联剂对填料进行处理,则因为填料表面的极性基团与硅烷偶联剂发生了反应,从而大大减少了填料与树脂的结构化作用,不仅使填料对胶粘剂基体树脂的相容性和分散性大大提高,而且显著降低了体系的粘度,因而可增大填料用量。然而并不是对所有的填料采用偶联剂处理都有效,填料种类不同,效果上也有差别,有些甚至毫无效果。对于硅石、玻璃、铝粉之类表面带有大量羟基的填料,效果最好,而对于碳酸钙、石墨、硼等表面不带羟基的填料,则毫无效果。

2 硅烷偶联剂的使用方法

2.1 表面预处理法

将硅烷偶联剂配成 0.5%~1%浓度的稀溶液,使用时只需在清洁的被粘表面涂上薄薄的一层,干燥后即可上胶。所用溶剂多为水、醇、或水醇混合物,并以不含氟离子的水及价廉无毒的乙醇、异丙醇为宜。除氨烷基硅烷外,由其它硅烷偶联剂配制的溶液均需加入醋酸作水解催化剂,并将 pH 值



调至 3.5~5.5。长链烷基及苯基硅烷由于稳定性较差,不宜配成水溶液使用。氟硅烷及乙酰氧基硅烷水解过程中伴随有严重的缩合反应,也不宜配成水溶液或水醇溶液使用,而多配成醇溶液使用。水溶性较差的硅烷偶联剂,可先加入 0.1%~0.2%(质量分数)的非离子型表面活性剂,然后再加水加工成水乳液使用。

2.2 迁移法

将硅烷偶联剂直接加入到胶粘剂组分中,一般加入量为基体树脂量的 1%~5%。涂胶后依靠分子的扩散作用,偶联剂分子迁移到粘接界面处产生偶联作用。对于需要固化的胶粘剂,涂胶后需放置一段时间再进行固化,以使偶联剂完成迁移过程,方能获得较好的效果。

实际使用时,偶联剂常常在表面形成一个沉积层,但真正起作用的只是单分子层,因此,偶联

剂用量不必过多。

3 硅烷偶联剂的选择

在硅烷偶联剂的两类性能互异的基团中,以 Y 基团最重要,它直接决定硅烷偶联剂的应用效果。只有当 Y 基团能和对应的基体树脂起反应时,才能提高有机胶粘剂的粘接强度。一般要求 Y 基团能与树脂相溶并能起偶联反应,所以对于不同的树脂,必须选择含适当 Y 基团的硅烷偶联剂。当 Y 为无反应性的烷基或芳基时,对极性树脂是不起作用的,但可用于非极性树脂,如硅橡胶、聚苯乙烯等的胶接中。当 Y 为反应性官能基,如乙烯基、环氧基、巯基等时,要注意它与所用树脂的反应性及相溶性。氨基硅烷类偶联剂是属于通用型的,几乎能与各种树脂起偶联作用,但聚酯树脂除外。胶粘剂中常用的硅烷偶联剂(见表 1)。

表 1 常用的硅烷偶联剂及其适用范围

牌 号	化 学 名 称	适 用 范 围
A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	
A-172	乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷	不饱和聚酯树脂、丙烯酸树脂、有机硅胶
A-174	γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	
A-186	β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷	
A-187	γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯、酚醛树脂
A-189	γ-巯基丙基三甲氧基硅烷	
A-1100	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	氨基树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂
南大-22	二乙基氨基甲基三乙氧基硅烷	环氧树脂、有机硅胶
南大-42	苯胺甲基三乙氧基硅烷	环氧树脂、酚醛树脂、氨基树脂、

4 硅烷偶联剂的研究动向

目前常用的硅烷偶联剂为三烷氧基型,但三烷氧基型偶联剂有可能降低基体树脂的稳定性,因而近年来二烷氧基型偶联剂的研究和应用得到重视。合成带有活性硅烷基的高分子也是硅烷偶联剂的发展方向之一,这种偶联剂对胶粘剂中的

树脂具有更好的相容性,可在被粘物表面形成一个均一面,因而具有更好的粘接效果。过氧基硅烷也是近年来开始研究的一种偶联剂,它的特点是在热的作用下,偶联剂分解生成自由基,可以与烯类聚合物发生交联,从而促进烯类聚合物的粘接。