

硅烷偶联剂使用说明

一、选用硅烷偶联剂的一般原则

已知，硅烷偶联剂的水解速度取于硅能团 Si-X，而与有机聚合物的反应活性则取于碳官能团 C-Y。因此，对于不同基材或处理对象，选择适用的硅烷偶联剂至关重要。选择的方法主要通过试验预选，并应在既有经验或规律的基础上进行。例如，在一般情况下，不饱和聚酯多选用含 $\text{CH}_2=\text{CMeCOO}$ 、Vi 及 $\text{CH}_2\text{-CHOCH}_2\text{O}$ 的硅烷偶联剂；环氧树脂多选用含 $\text{CH}_2\text{-CHCH}_2\text{O}$ 及 H_2N —硅烷偶联剂；酚醛树脂多选用含 H_2N —及 H_2NCONH —硅烷偶联剂；聚烯烃多选用乙烯基硅烷；使用硫黄硫化的橡胶则多选用烷基硅烷等。由于异种材料间的黏接可度受到一系列因素的影响，诸如润湿、表面能、界面层及极性吸附、酸碱的作用、互穿网络及共价键反应等。因而，光靠试验预选有时还不够精确，还需综合考虑材料的组成及其对硅烷偶联剂反应的敏感度等。为了提高水解稳定性及降低改性成本，硅烷偶联剂中可掺入三烷基硅烷使用；对于难黏材料，还可将硅烷偶联剂交联的聚合物共用。

硅烷偶联剂用作增黏剂时，主要是通过与其与聚合物生成化学键、氢键；润湿及表面能效应；改善聚合物结晶性、酸碱反应以及互穿聚合物网络的生成等而实现的。增黏主要围绕 3 种体系：即（1）无机材料对有机材料；（2）无机材料对无机材料；（3）有机材料对有机材料。对于第一种黏接，通常要求将无机材料黏接到聚合物上，故需优先考虑硅烷偶联剂中 Y 与聚合物所含官能团的反应活性；后两种属于同类型材料间的黏接，故硅烷偶联剂自身的反亲水型聚合物以及无机材料要求增黏时所选用的硅烷偶联剂。

二、使用方法

如同前述，硅烷偶联剂的主要应用领域之一是处理有机聚合物使用的无机填料。后者经硅烷偶联剂处理，即可将其亲水性表面转变成亲有机表面，既可避免体系中粒子集结及聚合物急剧稠化，还可提高有机聚合物对补强填料的润湿性，通过碳官能硅烷还可使补强填料与聚合物实现牢固键合。但是，硅烷偶联剂的使用效果，还与硅烷偶联剂的种类及用量、基材的特征、树脂或聚合物的性质以及应用的场合、方法及条件等有关。本节侧重介绍硅烷偶联剂的两种使用方法，即表面处理法及整体掺混法。前法是用硅烷偶联剂稀溶液处理基体表面；后法是将硅烷偶联剂原液或溶液，直接加入由聚合物及填料配成的混合物中，因而特别适用于需要搅拌混合的物料体系。

1、硅烷偶联剂用量计算

被处理物（基体）单位比表面积所占的反应活性点数目以及硅烷偶联剂覆盖表面的厚度是决定基体表面硅基化所需偶联剂用量的关键因素。为获得单分子层覆盖，需先测定基体的 Si—OH 含量。已知，多数硅质基体的 Si—OH 含量是来 4-12 个/ μm^2 ，因而均匀分布时，1mol 硅烷偶联剂可覆盖约 7500 m^2 的基体。具有多个可水解基团的硅烷偶联剂，由于自身缩合反应，多少会影响计算的准确性。若使用 Y_3SiX 处理基体，则可得到与计算值一致的单分子层覆盖。但因 Y_3SiX 价昂，且覆盖耐水解性差，故无实用价值。此外，基体表面的 Si-OH 数，也随加热条件而变化。例如，常态下 Si—OH 数为 5.3 个/ μm^2 硅质基体，经在 400℃ 或 800℃ 下加热处理后，则 Si—OH 值可相应降为 2.6 个/ μm^2 或 <1 个/ μm^2 。反之，使用湿热盐酸处理基体，则可得到高 Si—OH 含量；使用碱性洗涤剂处理基体表面，则可形成硅醇阴离子。

硅烷偶联剂的可润湿面积 (WS)，是指 1g 硅烷偶联剂的溶液所能覆盖基体的面积 (m²/g)。若将其与含硅基体的表面积值 (m²/g) 关连，即可计算出单分子层覆盖所需的硅烷偶联剂用量。以处理填料为例，填料表面形成单分子层覆盖所需的硅烷偶联剂 W (g) 与填料的表面积 S (m²/g) 及其质量成正比，而与硅烷的可润湿面积 WS (m²/g，可由表 4-29 查得) 成反比。据此，得到硅烷偶联剂用量的计算公式如下：

$$\text{硅烷用量 (g)} = \frac{\text{U-填料 (g)} \times \text{U-硅烷的表面积 (m}^2/\text{g)}}{\text{硅烷的可润湿面积 (m}^2/\text{g)}}$$

某些常见填料的表面 (S) 值示于表 1。

表 1 常见填料的比表面积 (S)

填料	E-玻璃纤维	石英粉	高岭土	黏土	滑石粉	硅藻土	硅酸钙	气相法白炭黑
S/m ² · g ⁻¹	0.1-0.2	1-2	7	7	7	1.0-3.5	2.6	150-250

此外，使用硅烷偶联剂处理填料时，还需测定填料含水量是否能满足硅烷偶联剂水解反应的需要。表 4-32 列出某些硅烷偶联剂水解反应所需的最低水量。

表 2 硅烷水解反应所需的最低水量

硅烷偶联剂	水解 1g 硅烷 需水量/g	硅烷偶联剂	水解 1g 硅烷 需水量/g
ClC ₃ H ₆ Si(OMe) ₃	0.27	CH ₂ -CHOCH ₂ OC ₃ H ₆ Si(OMe) ₃	0.23
ViSi(OEt) ₃	0.28		
ViSi(OC ₂ H ₄ OMe) ₃	0.19	HSC ₃ H ₆ Si(OMe) ₃	0.28
CH ₂ =CMeCOOC ₃ H ₆ Si(OMe) ₃	0.22	H ₂ NC ₃ H ₆ Si(OEt) ₃	0.25

倘若不掌握填料的比表面积，则可先用 1% (质量分数) 浓度的硅烷偶联剂溶液处理填料，同时改变浓度进行对比，以确定适用的浓度。

2、表面处理法

此法系通过硅烷偶联剂将无机物与聚合物两界面连结在一起，以获得最佳的润湿值与分散性。表面处理法需将硅烷偶联剂配成稀溶液，以利与被处理表面进行充分接触。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。除氢烷基硅烷外，由其他硅烷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。氯硅烷及乙酰氧基硅烷水解过程中，将伴随严重的缩合反应，也不适于制成水溶液或水醇溶液使用。对于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，而后再加水加工成水乳液使用。为了提高产品的水解稳定性的经济效益，硅烷偶联剂中还可掺入一定比例的非碳官能硅烷。处理难黏材料时，可使用混合硅烷偶联剂或配合使用碳官能硅氧烷。

配好处理液后，可通过浸渍、喷雾或刷涂等方法处理。一般说，块状材料、粒状物料及玻璃纤维等多用浸渍法处理；粉末物料多采用喷雾法处理；基体表面需要整体涂层的，则采用刷涂法处理。下面介绍几种具体的处理方法。

(一) 使用硅烷偶联剂醇-水溶液处理法

此法工艺简便，首先由 95% 的 EtOH 及 5% 的 H₂O 配成醇-水溶液，加入 AcOH 使 pH

为 4.5-5.5。搅拌下加入硅烷偶联剂使浓度达 2%，水解 5min 后，即生成含 Si-OH 的水解物。当用其处理玻璃板时，可在稍许搅动下浸入 1-2min，取出并浸入 EtOH 中漂洗 2 次，晾干后，移入 110℃ 的烘箱中烘干 5-10min，或在室温及相对湿度 < 60% 条件下干燥 24h，即可得产物。

如果使用氨烷基硅烷偶联剂，则不必加 HOAc。但醇-水溶液处理法不适用于氯硅烷型偶联剂，后者将在醇水溶液中发生聚合反应。当使用 2% 浓度的三官能度硅烷偶联剂溶液处理时，得到的多为 3-8 分子厚的涂层。

(二) 使用硅烷偶联剂水溶液处理

工业上处理玻璃纤维大多采用此法。具体工艺是先将烷氧基硅烷偶联剂溶于水，将其配成 0.5%-2.0% 的溶液。对于溶解性较差的硅烷，可事先在水中加入 0.1% 非离子型表面活性剂配制成水乳液，再加入 AcOH 将 pH 调至 5.5。然后，采用喷雾或浸渍法处理玻璃纤维。取出后在 110-120℃ 下固化 20-30min，即得产品。由于硅烷偶联剂水溶液的稳定性相差很大，如简单的烷基烷氧基硅烷水溶液仅能稳定数小时，而氨烷基硅烷水溶液可稳定几周。由于长链烷基及芳基硅烷水溶液仅能稳定数小时，而氨烷基硅烷水溶液可稳定几周。由于长链烷基及世基硅烷的溶解度参数低，故不能使用此法。配制硅烷水溶液时，无需使用去离子水，但不能使用含所氟离子的水。

(三) 使用硅烷偶联剂-有机溶剂配成的溶液处理

使有硅烷偶联剂溶液处理基体时，一般多选用喷雾法。处理前，需掌握硅烷用量及填料的含水量。将偶联剂先配制成 25% 的醇溶液，而后将填料置入高速混合器内，在搅拌下泵入呈细雾状的硅烷偶联剂溶液，硅烷偶联剂的用量约为填料质量的 0.2%—1.5%，处理 20min 即可结束，随后用动态干燥法干燥之。

除醇外，还可使用酮、酯及烃类作溶剂，并配制成 1%-5% (质量分数) 的浓度。为使硅烷偶联剂进行水解或部分水解，溶剂中还需加入少量水，甚至还可加入少许 HOAc 作水解催化剂，而后将待处理物料在搅拌下加入溶液中处理，再经过滤，及在 80-120℃ 下干燥固化数分钟，即可得产品。

采用喷雾法处理粉末填料，还可使用硅烷偶联剂原液或其水解物溶液。当处理金属、玻璃及陶瓷时，宜使 0.5%-2.0% (质量分数) 浓度的硅烷偶联剂醇溶液，并采用浸渍、喷雾及刷涂等方法处理，根据基材的处形及性能，既可随即干燥固化，也可在 80-180℃ 下保持 1-5min 达到干燥固化。

(四) 使用硅烷偶联剂水解物处理

即先将硅烷通过控制水解制成水解物而用作表面处理剂。此法可获得比纯硅烷溶液更佳的处理效果。它无需进一步水解，即可干燥固化。

3、整体掺混法

整体掺混法是在填料加入前，将硅烷偶联剂原液混入树脂或聚合物内。因而，要求树脂或聚合物不得过早与硅烷偶联剂反应，以免降低其增黏效果。此外，物料固化前，硅烷偶联剂必须从聚合物迁移到填料表面，随后完成水解缩合反应。为此，可加入金属羧酸酯作催化剂，以加速水解缩合反应。此法对于宜使用硅烷偶联剂表面处理的填料，或在成型前树脂及填料需经混匀搅拌处理的体系，尤为方便有效，还可克服填料表面处理法的某些缺点。有人使用各种树脂对比了掺混法及表面处理法的优缺点。认为：在大多数情况下，掺混法效果亚于表面处理法。掺混法的作用过程是硅烷偶联剂从树脂迁移到纤维或填料表面，并过而与填料表面作用。因此，硅烷偶联剂掺入树脂后，须放置一段时间，以完成迁移过程，而后再进行固化，方能获得较佳的效果。还从理论上推测，硅烷偶联剂分子迁移到填料表面的理，仅相当于填

The logo for Shin-Etsu, featuring the word "Shin" in blue and "Etsu" in green with a stylized graphic element between them.

Shin-Etsu Silicone

料表面生成单分子层的量，故硅烷偶联剂用量仅需树脂质量的 0.5%-1.0%。还需指出，在复合材料配方中，当使用与填料表面相容性好、且摩尔质量较低的添加剂，则要特别注意投料顺序，即先加入硅烷偶联剂，而后加入添加剂，才能获得较佳的结果。