

硅烷和 钛酸酯 偶联剂

美

E.P.普鲁特曼 等著

上海科学技术文献出版社

硅烷和钛酸酯偶联剂

梁发思 谢世杰 译

吕沛铨 校

上海科学技术文献出版社

硅烷和钛酸酯偶联剂

梁发思 谢世杰 译

吕沛銓 校

*

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号)

新华书店经销 昆山亭林印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 9.875 字数 238,000

1987年7月第1版 1987年7月第1次印刷

印数: 1—1,600

书号: 15192·514 定价: 2.30元

《科技新书目》139-256

出版者的话

偶联剂是一种能增进有机聚合物与无机材料之间的相互作用从而起到增进粘合或提高复合材料中无机填料用量等多方面功能的材料。硅烷和钛酸酯偶联剂是目前用得最广的、性能最佳的偶联剂。

本书以 Edwin P. Plueddemann 所著的“Silane Coupling Agents” (硅烷偶联剂) 一书为主, 并编译增补了钛酸酯偶联剂的内容, 使全书更臻完善。

本书对直至八十年代初期的有关硅烷及钛酸酯偶联剂的资料作了全面的归纳总结, 并就偶联剂本身以及它们无机物表面、无机物和有机聚合物界面等的化学作用机制等进行了讨论, 并着重介绍了如何使偶联剂发挥最佳效果的实际应用问题。

本书共分9章, 第1, 2, 3, 9章由谢世杰同志翻译; 第4, 5, 6, 7, 8章由梁发思同志翻译。全书由吕沛铨同志审校。

译者的话

复合材料作为一种新兴材料，近年来已在我国获得迅速发展，但是，对提高复合材料性能必不可少的偶联剂的研究、生产与应用尚处在比较初始的阶段，并且缺乏一部比较系统和完备的参考书籍。Edwin P. Plueddemann 所著的“硅烷偶联剂”(Silane Coupling Agents) 可说是一部较好的专著。他引用了大量的有关文献并以自己的实践经验和见解加以充实，对这个迅速发展和较为复杂的领域作了相当全面的论述。可帮助读者了解偶联剂的本质，从而正确使用偶联剂，使之发挥最优性能，以获得最佳效果。

另外，近年来钛酸酯偶联剂崛起，丰富了偶联剂的品种。与硅烷偶联剂相比，有它自己的特点，因而同样获得了广泛的应用。为此，我们特参考有关文献，专门补充编写了钛酸酯偶联剂一章(第9章)，俾使本书内容更加全面。同时，又对“硅烷偶联剂”一书作了某些删节，以节省篇幅，使内容更为紧凑。

由于译者水平有限，书中涉及的专业知识又非常广泛，难免有错误之处，请读者予以批评指正。

前 言

传说由于野蜂的体型存在着一些空气动力学上的缺陷,所以它本应不会飞翔。同样,玻璃纤维增强的聚合物材料,在性能上也有着两个显然难于克服的缺点:1. 水能够使有机相与无机相之间任何一种可能设想的“键”发生水解;2. 温度交替变化时,由于热膨胀系数不同,有机相与无机相界面上的应力有可能超过其中某一相的强度。

含有有机官能团的硅烷是一种有机和无机“杂交”的化合物,它作为偶联剂应用于有机物和无机物之间的界面时,有助于克服复合材料性能上的上述两种缺点。这类化合物的功能之一就是利用平衡条件下的水解作用来降低横贯界面上的热诱发应力。若能保持平衡条件,复合材料的上述缺点就会相互抵消。

偶联剂的基本定义为:这是一种能改善聚合物与无机物实际粘接强度的材料,这既可能是指真正粘接力的提高,也可能是指浸润性、流变性和其它操作性能的改进。偶联剂还可能对界面区域产生改性作用,以增强有机相与无机相的边界层。

为了帮助配方设计人员灵活并有效地应用偶联剂,一些主要的偶联剂生产厂,在阐明其产品的组成与化学性能方面提供了合作。但是,作为商品的上浆胶料、底胶及胶粘剂等,它们通常被看作是专利性的产品,因此仅介绍其性能。本书在讨论硅烷偶联剂的应用时,只涉及能充分揭示其化学性能和组成的领域,而基本上不触及专利性质的配方。

玻璃纤维增强的塑料复合材料(即玻璃钢),自1940年问世以来,已经发展成一种高性能的材料。在最初的二十年里,它的

发展主要靠进行实际的性能试验，因此这阶段所提出的一些理论概念，基本上是在间接证据的基础上的。近年来，利用表面科学中先进的分析技术，对界面开展了广泛的研究。本书包括直到八十年代初期的上述两个研究领域。它把实用工艺与基础科学相互结合起来，以便更透彻地了解复合材料的界面，以帮助科学家们进行试验设计，对界面作出更深入的研究，同时也将有助于工艺师们利用现有的材料研制出更好的复合材料。

现已能制得的各种硅烷偶联剂，可对几乎所有的作为有机聚合物增强材料的普通无机物表面进行改性。

对于一定的复合材料，即使是最好的偶联剂，如应用不当，则效果甚微。由使用方法所控制的偶联剂分子取向及其薄膜的物理性能（溶解度、可熔性及机械性能）可能与所选用的硅烷的化学性质同样重要。

对粘附材料和粘接机理的理解，将有助于制备出性能稳定的复合材料，在这种材料中将能充分利用填料、增强材料以及基质树脂的各种功能。

目 录

第 1 章 一般概念	
1.1 偶联剂的历史	1
1.2 定义	5
1.3 评价	6
1.4 非硅烷偶联剂	17
1.5 通过偶联剂粘接的理论	20
第 2 章 硅烷偶联剂的化学	
2.1 引论	35
2.2 Si—C 键的形成	36
2.3 硅原子上可水解基团的反应	38
2.4 硅原子上的有机官能团	40
第 3 章 硅烷偶联剂的水溶液	
3.1 引论	59
3.2 含中性有机官能团的烷氧基硅烷	59
3.3 含阳离子有机官能团的硅烷	69
3.4 含阴离子有机官能团的硅烷	77
3.5 含两性离子有机官能团的硅烷	78
3.6 对硅酸盐水溶液的稳定作用	79
第 4 章 硅烷在界面上的表面化学	
4.1 引论	88
4.2 仪器分析技术	89

4.3	界面上硅烷的鉴定	92
4.4	硅烷层的厚度	97
4.5	硅烷层的取向	106
4.6	界面上的化学反应	114
第5章 通过硅烷偶联剂粘接的性质		
5.1	硅醇与无机材料表面的键合	131
5.2	硅烷与聚合物的粘接	145
5.3	界面上的其它效应	155
第6章 硅烷偶联剂的性能		
6.1	概述	160
6.2	不饱和聚酯	161
6.3	环氧树脂	166
6.4	酚醛树脂	175
6.5	耐高温树脂	176
6.6	特种底胶	180
第7章 充填颗粒状填料的复合材料		
7.1	概述	191
7.2	断裂	193
7.3	填料表面对聚合物性能的影响	200
7.4	流变性能	204
7.5	偶联与粘接	213
7.6	硅烷的使用方法	227
第8章 硅烷偶联剂的其它用途		
8.1	概述	234
8.2	烷基-甲硅烷基化表面	235
8.3	电荷转移色谱	239

8.4	含螯合官能团的硅烷·····	242
8.5	抗微生物剂·····	252
8.6	多肽的合成与分析·····	253
8.7	固定化酶·····	253
8.8	敷料金属氧化物电极·····	258
8.9	液晶·····	259
第9章 钛酸酯偶联剂		
9.1	引论·····	262
9.2	钛酸酯偶联剂的品种·····	263
9.3	钛酸酯偶联剂的化学·····	268
9.4	钛酸酯偶联剂与硅烷偶联剂的比较·····	280
9.5	钛酸酯处理无机填料的方法和偶联作用·····	282
9.6	钛酸酯偶联剂的应用·····	285
9.7	钛酸酯偶联剂的卫生安全性·····	301

第1章 一般概念

1.1 偶联剂的历史

尽管很早以来人们就熟悉有机聚合物对无机表面的粘接工艺(例如,金属上的保护涂层),但是在1940年时,当玻璃纤维首次用作有机树脂的增强材料时,对粘接技术的需求才变得更为迫切。早期的玻璃纤维复合材料的强度-重量比已经超过了铝或钢,但是,当它们长期曝置在潮气中时,强度就会明显降低。由于水的侵入,导致树脂与亲水性的玻璃纤维脱粘,是造成强度损失的主要原因。

在干燥条件下精心地使玻璃与树脂粘接并不能得到较耐水的复合材料。即使让树脂与新鲜的玻璃表面粘接(即让它与在聚合前的液态树脂中断裂而形成的断面粘接),也不能抵御水的侵入。显然,在有机聚合物与无机材料这样两种截然不同的材料之间的界面上不会形成耐水性的粘接键。

Plato^[1]曾用起着偶联剂作用的第三种媒介物能够把两种不同的材料保持在一起的概念来解释由4种要素——土地、空气、火和水——组成的天地万物所以能作为一个均匀的整体存在的原因:

两种物体没有第三种物体介入是不能牢固地结合的,因为它们之间需要一种能把二者连接起来的粘接键,这样,第一个物体就与中间物连接,而中间物又与后一物体连接,于是,当中间物成为第一物体和后一物

1106294

体后，无论是第一物体，还是后一物体也都成了中间物，当然，所有物体都成为相同的了，既然物体相互之间是相同的，那么，所有物体就成为一个统一体了。

鉴于含有有机官能团的有机硅材料是二氧化硅和跟树脂有“亲缘”关系的有机材料的“杂交”体，试用它作为偶联剂来改善有机树脂与无机表面的粘接就不足为奇了。在复合材料的生产中，对有机聚合物和无机材料之间的界面进行改性可能产生许多有益的结果，不过，偶联剂应定义为这样一种材料：它能改进横贯于界面的粘接键的化学稳定性（特别是耐水性）。虽然聚合物中的某种极性官能团也可能会有助于改进它对无机物表面的粘接，但只有丙烯酸甲酯-铬络合物(Volan A)^[2]和各种带官能团的硅烷才有希望作为真正的偶联剂。

1947年 Johns Hopkins 大学的 Ralph K. Witt 等在一份写给海军军械局的“秘密”报告中指出，用烯丙基三乙氧基硅烷处理玻璃纤维而制成的聚酯复合材料的强度为采用乙基三氯硅烷处理玻璃纤维时的两倍。

大约在 1949 年，美国空军与 Bjorksten 组织签订了一项合同 (AFTR 6220)，旨在探索玻璃纤维处理剂对聚酯层压板湿强度性能的影响。对 2000 种化合物作了筛选试验。其中最佳的，并且用今天的标准来衡量仍不失为佼佼者的是以乙烯基三氯硅烷和 β -氯代烯丙醇的等摩尔加成物为基础的非水剂型处理剂(BJY)^[3]。

Bjorksten 小组采用 BJY 处理剂得到的聚酯层压板的强度数据如图 1.1 所示。为了进行对比，图中同时示出了采用 114 (铬)和 112 (无表面处理剂)处理的层压板的数据。在沸水中浸泡 5 小时后，用 BJY 处理的层压板的弯曲强度仍大于 400 兆帕，明显地超过了另两种层压板的原始干强度。

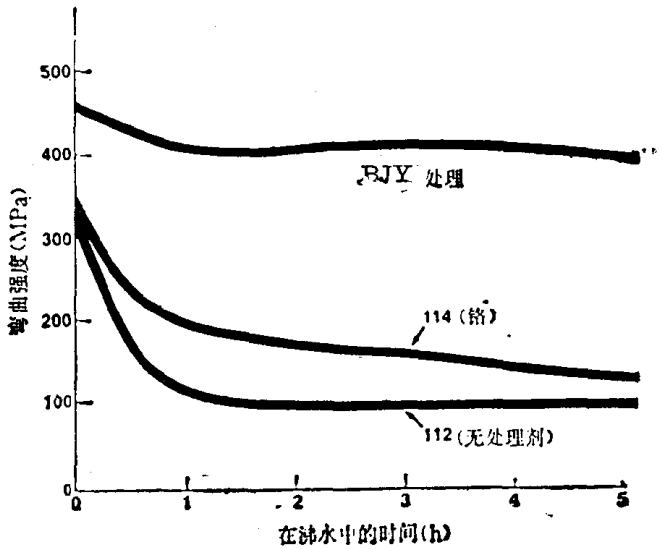


图 1.1 根据 Bjorksten^[3] 的数据, 聚酯层压板在 1950 年时的强度

1962 年 Plueddemann 等^[4] 对 100 种以上含不同有机官能团的硅烷用作玻璃纤维增强聚酯复合材料和环氧树脂复合材料的偶联剂时的效果作了评价。一般说来, 硅烷作为偶联剂的效果是与它所含的有机官能团跟树脂的反应性相一致的。苯乙烯稀释的聚酯树脂是马来酸酯和富马酸酯低聚物在活性单体中的复杂混合物, 然而硅烷的功能却跟它与苯乙烯共聚时的预期相对活性显示出良好的相关性(表 1.1)。

1963 年发生的两件事情对以后的界面研究产生了深远的影响。第一件事情是, 材料咨询局(Materials Advisory Board)成立了关于纤维复合材料界面问题的特设委员会。该委员会的任务是对界面问题作深入的研究、明确问题的范围, 并就应该开展何种形式的研究提出建议。一些大学、政府机关和工业部门都委派了多种学科的人员参加该委员会。1968 年发表了委员会报告(MAB-214-M)。最重要的发现是, 与此问题有关的表

面化学原理实际上被忽略了15年左右。它的主要建议是,把研究工作规模扩大到由50名高年资研究人员作为期五年研究的水平。

影响研究方式的第二件事情是,1963年海军部实验室在华盛顿邀集的为期两天的界面问题会议。来自政府、大学和工业界的约75名代表参加了这次会议。虽然这次会议没有发表什么会议录,但它对以后几年政府所赞助的界面研究类型产生了影响。表面化学研究工作,一开始就认真探索界面基本现象。其后,空军部门发起了采用放射性同位素技术来进行界面研究。

表 1.1 对苯乙烯的反应活性与硅烷处理剂在聚酯复合材料中之功效的关系

硅烷处理剂所含的活性基团	对苯乙烯的相对反应活性	聚酯层压板的湿强度等级
富马酸酯	3.3	2
甲基丙烯酸酯	1.9	1
丙烯酸酯	1.34	3
异戊二烯	1.3	9
苯乙烯	1.0	5
乙烯基硫化物	0.2	6
马来酸酯	0.15	4
丁烯酸酯	0.05	11
乙烯基-Si	0.05	7
烯丙基-Si	0.03	8
烯丙基酯	0.011	10
乙烯基醚	0.01	12

近年来,随着仪器分析技术的发展,已能采用激光拉曼光谱和傅里叶转换红外光谱来研究增强复合材料的界面化学。过去只能根据间接证据推论的某些界面化学反应^[6],现在已有可能进行观测了(第4章)。

1.2 定 义

含有机官能团的硅烷可以用作在各种环境条件下有机聚合物与无机物之间的粘接增进剂。硅烷粘接增进剂或者“偶联剂”具有如下一些功能：(1) 作为一种表面处理剂或表面改性剂；(2) 作为一种底胶或上浆胶料；或 (3) 作为一种胶粘剂。它究竟起的是哪一种功能，决定于界面处粘接材料的厚度。

表面改性剂或“处理剂”在理论上可以只是个单分子层，但是实际上，它可能有几个单分子层的厚度。这种材料的功能在于对表面产生化学改性作用，而其本身不产生任何具有一定力学强度的薄膜性能。

底胶或上浆胶料通常为 0.1~10 微米厚，在它成膜后必须具备适当的力学性能，诸如：刚性、抗张强度和韧性，因此，当复合材料受应力作用时，能承受力学负载。底胶可以是一层水解硅烷或硅烷改性的聚合物。它通常是利用溶剂涂敷的，以确保对表面的均匀涂覆。

胶粘剂是一种具有填充间隙能力的聚合物，用于诸如金属、陶瓷或木材等固态被粘物的粘接，因为这些固体表面不可能相互均匀地接触。纯硅烷很少用作胶粘剂，而是用来对填充间隙的聚合物或聚合物前体进行改性，以改善表面粘接性。在制备复合材料时，硅烷单体可用于由填料和液态树脂组成的掺合物。这时，改性聚合物（“胶粘剂”）称作为基质树脂。

玻璃纤维工业沿用了纺织工业的术语。大多数玻璃纤维在制成便于绕线或牵切粗纱时，在分编阶段就施以一次性最终处理。这种处理正确地说叫做上浆。处理用溶液是由多种材料组成的混合物，其中比较重要的包括：润滑剂、抗静电剂、粘料和偶

联剂。其中润滑剂提供表面润滑性，防止在加工过程中的磨蚀损坏。粘料是保证单纱完整性所必需的，这是因为受静电以及其它一些因素的作用，单丝通常不能并合得很紧密。掺加抗静电剂，用于防止在机械加工时产生静电。玻璃纤维上可能占有1~2% 上浆浆料，此浆料约含有10% 硅烷型粘接增进剂。商品玻璃纤维上的浆料配方是各制造厂的专利，其设计要兼顾到粗纱的良好加工性和对特定树脂的良好粘接性(底胶作用)。对于聚酯、环氧树脂等，应采用不同的浆料配方。

“表面改性”或“处理”是另一种处理方式。要作这种表面处理的玻璃纤维在分编时也要进行上浆处理。这时，浆料中含有能提供表面润滑性和粘接作用的配合剂，但通常不含有偶联剂。这些纤维上浆后，可以合股并织成织物，而不会对纤维造成任何重大的损伤。在涂敷表面处理剂之前，要把此浆料除去。为此，可把织物(或粗纱)置于热空气循环烘箱内加热，把浆料烘烤掉。然后，把表面处理剂溶液涂敷在经上述热清理的织物上便完成处理工作。在表面处理剂中的主要化学药品是偶联剂，但也可能包含一些其他材料，用以改进润滑性、树脂浸润性等。表面处理剂在玻璃纤维上的总上胶率通常不超过0.1%。每家玻璃纤维织造厂出品的玻璃纤维均施有该厂专有的表面处理剂，用于增强某特定的树脂。尽管用有机聚合物改性硅烷，可能在某种程度上改善以薄膜性能为主的底胶性能，但仅经轻微改性的硅烷溶液看来是最佳的玻璃纤维织物表面处理剂。

1.3 评 价

尽管在无机物增强的复合材料界面上，偶联剂起着多种功能，但最重要的功能是改进树脂和无机材料之间的粘接以及提

高其在有潮气存在条件下的性能稳定性。已经提出了若干种简单的实验室试验方法，用来评价任何一种具有潜在价值的新型偶联剂。其后就可以采用比较全面而复杂的评价方法来确定能获得最佳性能的应用方法。

1.3.1 显微镜玻片试验

商品级的显微镜载物玻片提供方便而清洁的表面，可用于观察树脂与玻璃之间的粘接。玻片可浸于硅烷的稀(例如0.5%)水溶液中，或者用10~25%预水解硅烷的醇溶液涂擦(充作底胶)。在轻微的压力下，把热塑性树脂熔融在经处理的玻片上。如果采用热固性树脂，则先以液态树脂涂布，然后让它在处理过的玻片上固化。观察在玻璃上最终形成的薄膜的初始粘接情况，然后在室温或较高温度下浸泡在水中，以确定所形成的粘接键对水入侵的抗御性能。

弹性体聚合物的粘接性能可以按剥离强度来直接测量。刚性的聚合物是不能剥离的。通过揭起聚合膜的试验，可以对粘接强度作出直至聚合物内聚破坏的定性判断。当与玻璃牢固地粘接在一起的厚刚性膜浸泡在水中时，膜可能会突然与玻片脱离，但膜上却带有一层完整的玻璃。由硅烷提供的粘接性能可以根据聚合物膜丧失粘接力前，样品能够在水中浸泡时间(假定其干粘接力优良)的长短来衡量。一般说来，在显微镜玻片试验中观察到的粘接性能与硅烷在无机物填充的弹性体^[6](图1.2)或树脂^[7]中所起的功能之间存在很好的相关性。

1.3.2 浇铸

评价应用在填充颗粒状填料的液态热固性树脂中的硅烷偶联剂时，在制成浇铸件后进行最为方便。可以用硅烷溶液预处理填料或者把硅烷单体作为配合组分，直接掺混在含填料的树脂中。对某特定硅烷的不同用量，可用不同的填料进行比较^[8](图