

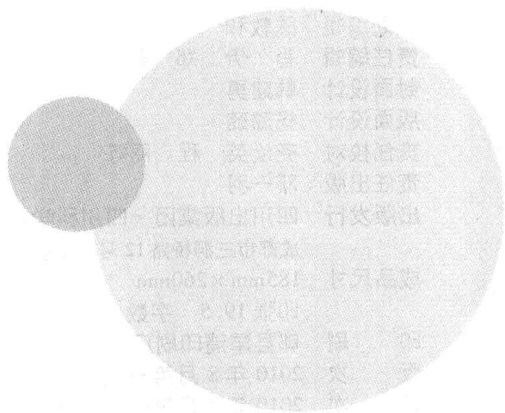
“十一五”国家重点图书出版规划项目

有机硅材料 丛书

SILANE COUPLER AND
SILICONE RESIN

硅烷偶联剂及硅树脂

黄文润 编著



四川出版集团·四川科学技术出版社
成 都

前 言

有机硅材料具有许多独特的性能，用途十分广泛，已成为人们生活和各经济领域必需的材料，并且影响到有关领域的发展。例如，光电子技术发展中，有了高折射率的硅酮材料，才解决了功率发光二极管(LED)的封装；各种高分子材料中，有机硅改性剂的使用开拓了在许多特殊条件下应用的潜力；在选用有特殊性能要求的材料或解决生产中某些异常情况时，往往首先考虑的是有机硅材料。各个领域新技术的发展，需要各种各样的有机硅材料，同时对有机硅材料也不断提出新要求。本书以编者收集整理的国内外文献(主要是专利文献)为基础编写而成，涉及硅烷偶联剂和硅树脂两类有机硅材料的结构特征、性能、合成方法及使用工艺等内容，尽可能反映出这两类材料的新品种、新工艺、新技术及新的应用领域，以便读者对当前的水平有个整体的了解，为进一步开发新品种及应用领域提供参考途径。

本书是一本专业书籍，为节省篇幅、便于阅读，在正文中大量使用简略符号替代文字表示科技术语及结构式。除了特别加以注解外，在文献中及行业中已普遍使用和认同的都没有作另外的解释。同时，也请读者在将本书中涉及的专利内容用于商业目的时遵守有关知识产权法律规定。

在本书编写过程中，曾得到本行业许多同仁的支持和帮助，书稿完成后，《有机硅材料》编辑部周勤、张爱霞、曾向宏同志筹划出版工作。在本书出版之际，一并表示诚挚的感谢！

书中内容涉及许多学科及专业技术。限于编者的知识水平，错误及不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

黄文润

2009年7月于成都晨光化工研究院

目 录

第一部分 硅烷偶联剂

1 硅烷偶联剂的结构特征及主要品种	1
1.1 硅烷偶联剂的结构特征	1
1.1.1 双烷氧硅基硅烷偶联剂	2
1.1.2 阳离子型硅烷偶联剂	3
1.1.3 含 2 个有机官能团的硅烷偶联剂	3
1.1.4 潜在性氨基硅烷偶联剂	3
1.1.5 环状氮杂硅烷偶联剂	3
1.2 偶联作用机理	4
1.2.1 X 基团与无机材料界面的作用	4
1.2.2 Y 基团与有机材料(聚合物)的作用	5
1.2.3 从理论粘接力推算结果验证偶联剂的作用	9
1.2.4 其他的理论和假说	10
1.3 主要品种及基本特性	10
1.4 硅烷偶联剂的化学性质	16
1.4.1 乙烯基硅烷类	16
1.4.2 甲基丙烯酰氧基硅烷类	17
1.4.3 环氧基硅烷类	17
1.4.4 氨基硅烷类	18
1.4.5 巯烷基硅烷类	18
参考文献	18
2 硅烷偶联剂主要品种的合成	20
2.1 乙烯基硅烷类的合成	20
2.1.1 硅氢化合物与乙炔加成反应合成乙烯基氯硅烷及烷氧基硅烷	21
2.1.2 热缩法合成乙烯基三氯硅烷及甲基乙烯基二氯硅烷	24
2.1.3 乙烯基三氯硅烷醇解制乙烯基三烷氧基硅烷	27
2.2 (甲基)丙烯酰氧基硅烷类的合成	28
2.2.1 硅氢加成反应制(甲基)丙烯酰氧基类硅烷偶联剂	28
2.2.2 相转移催化剂存在下(甲基)丙烯酸碱金属盐与 3-氯丙基三烷氧基硅烷 脱盐缩合制(甲基)丙烯酰氧基硅烷偶联剂	34

2.2.3	甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的精制	35
2.3	3-氯丙基硅烷类的合成	36
2.3.1	非均相催化合成3-氯丙基硅烷	37
2.3.2	均相催化合成3-氯丙基硅烷	39
2.3.3	氯丙烯与三烷氧基硅烷的硅氢化加成反应	40
2.4	氨基硅烷类的合成	41
2.4.1	氯丙基烷氧基硅烷与氨或胺反应制3-氨基丙基烷氧基硅烷	42
2.4.2	含Si—H基烷氧基硅烷与烯丙胺的硅氢化加成反应	45
2.4.3	氰乙基烷氧基硅烷还原反应制3-氨基丙基烷氧基硅烷	48
2.5	环氧烷基硅烷类的合成	48
2.5.1	3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷的合成	49
2.5.2	2-(3,4-环氧环己基)乙基三烷氧基硅烷的合成	50
2.6	含硫硅烷类的合成	51
2.6.1	硫丙基三烷氧基硅烷	51
2.6.2	硫氰丙基三乙氧基硅烷	52
2.6.3	六烷氧基硫桥二硅烷	53
2.6.4	其他结构的多硫硅烷偶联剂	55
2.7	脲烷基硅烷类的合成	57
2.7.1	脲丙基三乙氧基硅烷	57
2.7.2	己内酰脲丙基三甲氧基硅烷	57
2.8	异氰酸烷基硅烷类的合成	58
2.8.1	氨基烷氧基硅烷光气化反应制3-异氰酸丙基烷氧基硅烷	58
2.8.2	含Si—H基烷氧基硅烷与烯丙基异氰酸酯的硅氢化加成反应制3-异氰酸丙基烷氧基硅烷	58
2.8.3	3-氯丙基烷氧基硅烷与异氰酸碱金属盐反应制3-异氰酸丙基烷氧基硅烷	59
2.9	其他结构的硅烷偶联剂	59
2.9.1	含咪唑基的硅烷偶联剂	59
2.9.2	分子内含有环状硅氮基的硅烷偶联剂	60
2.9.3	马来酰亚胺丙基三乙氧基硅烷	61
2.9.4	分子中含苯醌配位键的硅烷偶联剂	61
2.9.5	三聚氰氨基官能性硅烷偶联剂	62
2.9.6	N-(三甲基硅烷基)氨基甲酰氧丙基三乙氧基硅烷	62
2.9.7	耐热树脂用硅烷偶联剂	63
2.9.8	光敏性硅烷偶联剂	64
2.9.9	5-三甲氧基硅基-戊酸N-羟基琥珀酰亚胺酯	65
	参考文献	66

3	硅烷偶联剂的应用技术	70
3.1	硅烷偶联剂在复合材料中的使用方法	70
3.1.1	树脂内添加法	70
3.1.2	整体掺和法	70
3.1.3	无机材料表面预处理法	70
3.1.4	处理量	72
3.2	热固性树脂中的应用	73
3.2.1	硅烷偶联剂用作玻璃纤维的处理剂	75
3.2.2	硅烷偶联剂在热固性树脂玻璃纤维层压板制作中的应用	76
3.2.3	硅烷偶联剂用作粉末状填料的处理	79
3.3	热塑性树脂中的应用	83
3.3.1	玻璃纤维增强热塑性树脂层压材料中硅烷偶联剂的效果	85
3.3.2	短玻璃纤维增强热塑性树脂复合材料中硅烷偶联剂的效果	86
3.3.3	无机粉体填料与热塑性树脂复合材料中硅烷偶联剂的效果	87
3.3.4	无机粉体填料与聚烯烃复合材料中硅烷偶联剂的效果	88
3.4	有机橡胶中的应用	90
3.4.1	白炭黑填充二烯类橡胶中的应用	91
3.4.2	白色无机填料填充乙丙橡胶中的应用	95
3.5	涂料中的应用	96
3.5.1	溶剂型表面涂料中的应用	96
3.5.2	水基涂料中的应用	97
3.6	底涂剂及增黏剂中的应用	100
3.6.1	底涂剂中的增黏·交联成分	100
3.6.2	硅酮密封胶及胶粘剂中的增黏成分	106
	参考文献	109

第二部分 硅树脂

4	硅树脂的结构特征、分类及性能	111
4.1	硅树脂的结构特征	111
4.2	硅树脂的分类	112
4.3	硅树脂的产品形态	113
4.4	硅树脂的性能	114
4.4.1	耐热性	114
4.4.2	耐低温性	115
4.4.3	耐候性	115
4.4.4	电性能	116



4.4.5	耐潮湿、耐水性	117
4.4.6	阻燃性	117
4.4.7	耐化学药品性	118
	参考文献	118
5	缩合固化型硅树脂的合成及应用	119
5.1	甲基苯基硅树脂的合成及应用	120
5.1.1	由含氯硅烷合成甲基苯基硅树脂	120
5.1.2	由烷氧基硅烷制取甲基苯基硅树脂	127
5.2	甲基硅树脂的合成及应用	128
5.2.1	由甲基氯硅烷制甲基硅树脂	128
5.2.2	由甲基烷氧基硅烷制甲基硅树脂	131
5.2.3	甲基硅树脂云母粘接剂	136
5.2.4	甲基硅树脂涂料	136
5.3	室温湿气固化性硅树脂	141
5.3.1	脱醇型室温固化硅树脂涂料	141
5.3.2	脱酮肟型室温固化硅树脂涂料	144
5.4	乳液型硅树脂涂料	145
5.4.1	含 Si—OH 基的预聚硅树脂、乳化剂及水,在砂磨机中强制粉碎分散法配 制乳液型硅树脂涂料	145
5.4.2	用预聚硅树脂甲苯溶液配制乳液型硅树脂涂料	146
5.4.3	由预聚硅树脂醇溶液配制乳液型硅树脂涂料	147
	参考文献	148
6	硅氢加成固化型及有机过氧化物引发固化型硅树脂	150
6.1	硅氢加成固化型硅树脂	150
6.1.1	主要成分	150
6.1.2	任意成分	151
6.1.3	硅氢加成固化硅树脂涂料	151
6.1.4	层压材料用硅氢加成固化硅树脂	155
6.1.5	发光二极管封装用硅树脂	156
6.1.6	LED 透镜注射成形用硅树脂	162
6.2	有机过氧化物引发固化的硅树脂	164
6.2.1	有机过氧化物引发固化硅树脂及层压材料的制作	164
6.2.2	有机过氧化物引发固化硅树脂模塑料	165
	参考文献	166
7	碳官能基硅树脂	167
7.1	环氧烷基硅树脂	167

7.1.1	透明塑料制品表面增硬涂层用树脂	167
7.1.2	各种基材表面保护用硅树脂涂料	167
7.1.3	硅树脂粘接剂	169
7.1.4	发光二极管(LED)封装用硅树脂	171
7.2	氨烷基硅树脂	175
7.2.1	玻璃及镀铬金属表面喷墨印刷用硅树脂油墨	175
7.2.2	透明塑料表面增硬涂料	176
7.2.3	烷氧基硅烷低聚物	177
7.3	巯烷基硅树脂	178
7.3.1	含巯烷基烷氧基的硅氧烷低聚物	178
7.3.2	巯烷基硅树脂乳液	179
7.4	丙烯酰氧基硅树脂	180
7.4.1	基础树脂的合成	180
7.4.2	半导体光刻绝缘层用涂料	181
7.4.3	耐擦伤性光固化涂料	182
7.4.4	LED封装料	182
	参考文献	183
8	梯形聚合物	185
8.1	侧甲基梯形聚合物	185
8.1.1	由甲基三氯硅烷制取侧甲基梯形聚合物	185
8.1.2	由部分烷氧基化的甲基三乙酰氧基硅烷制取侧甲基梯形聚合物	187
8.1.3	由甲基三烷氧基硅烷制取侧甲基末端Si—OH基梯形聚合物	187
8.1.4	侧甲基梯形聚合物的应用	188
8.2	侧苯基梯形聚合物	188
8.2.1	高聚合度侧苯基梯形聚合物的合成	189
8.2.2	低聚合度侧苯基梯形聚合物的合成	190
8.3	高纯度梯形聚合物	190
8.3.1	高纯度梯形聚合物的形成	191
8.3.2	高摩尔质量高纯度梯形聚合物的合成	191
8.4	侧甲基苯基梯形聚合物	192
8.4.1	侧甲基苯基梯形聚合物的合成	193
8.4.2	高摩尔质量侧甲基苯基梯形聚合物的合成	193
8.5	梯形聚合物与线形聚二有机硅氧烷的嵌段共聚物	194
8.5.1	侧甲基梯形聚合物与线形聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物的合成	194
8.5.2	侧甲基梯形聚合物与线形聚二有机硅氧烷嵌段共聚物的应用	195
8.6	含Si—H基梯形聚合物	195
8.6.1	含Si—H基梯形聚合物的合成	197
8.6.2	含Si—H基梯形聚合物的硅氢化加成	197

8.7	含碳官能基的梯形聚合物	197
8.7.1	含3-甲基丙烯酰氧丙基的梯形聚合物	197
8.7.2	侧硫丙基梯形聚合物	198
8.7.3	侧环氧烃基梯形聚合物	199
8.8	特殊性能的梯形聚合物	200
8.8.1	可用作湿气固化性粘接剂成分的含硼梯形聚合物	200
8.8.2	低体积电阻率的含磺酸基梯形聚合物	201
8.8.3	含光反应性基的梯形聚合物	202
	参考文献	204
9	MQ 硅树脂	205
9.1	甲基 MQ 硅树脂	205
9.1.1	硅酸钠法制甲基 MQ 硅树脂	205
9.1.2	硅酸酯法制甲基 MQ 硅树脂	207
9.1.3	甲基 MQ 硅树脂的应用	209
9.2	甲基乙烯基 MQ 硅树脂	210
9.2.1	硅酸钠法制甲基乙烯基 MQ 硅树脂	210
9.2.2	硅酸酯法制甲基乙烯基 MQ 硅树脂	211
9.2.3	甲基乙烯基 MQ 硅树脂中 Si—OR 基及 Si—OH 基的处理	212
9.3	甲基氢 MQ 硅树脂	213
9.3.1	硅酸钠法制甲基氢 MQ 硅树脂	213
9.3.2	硅酸酯法制甲基氢 MQ 硅树脂	214
9.3.3	由甲基 MQ 硅树脂制甲基氢 MQ 硅树脂	214
9.4	改性 MQ 硅树脂	214
9.4.1	环氧烃基改性 MQ 硅树脂	215
9.4.2	环氧烃基、长链烷基、烷氧基共改性 MQ 硅树脂	215
9.4.3	Si—Cl 官能性 MQ 硅树脂	216
9.4.4	Si—N 官能性 MQ 硅树脂	217
9.4.5	氯甲基改性 MQ 硅树脂	218
9.4.6	氨烃基改性 MTQ 硅树脂	218
9.4.7	甲基氢 MDQ 硅树脂	219
	参考文献	220
10	球形硅树脂微粉	222
10.1	品种、性能及用途	222
10.1.1	球形硅树脂微粉用作塑料改性添加剂	222
10.1.2	涂料、油墨的添加剂	226
10.1.3	光扩散板、液晶面板中的应用	226
10.1.4	化妆品的粉体原料	226

10. 2	球形聚甲基硅倍半氧烷微粉的制法	227
10. 2. 1	有机三烷氧基硅烷在碱金属氢氧化物水溶液中水解缩聚反应	227
10. 2. 2	有机三烷氧基硅烷在氨水中水解缩聚反应	229
10. 2. 3	酸性水溶液中水解后, 再在氨水中进行缩聚反应	232
10. 2. 4	在中性的油包水(W/O)型乳液中水解缩聚	233
10. 3	改性硅树脂球形微粉的制法	234
10. 3. 1	氨烷基改性有机硅倍半氧烷球形微粉	234
10. 3. 2	环氧基改性聚有机硅倍半氧烷球形微粉的制备	235
10. 3. 3	乙烯基改性聚有机硅倍半氧烷球形微粉的制备	236
10. 3. 4	含甲基丙烯酰氧基的球形硅树脂微粉的制法	237
10. 3. 5	含苯基的球形硅树脂微粉的制法	238
10. 3. 6	具有聚硅倍半氧烷与聚二甲基硅氧烷双层结构的硅树脂球形微粉	239
10. 3. 7	含多种链节组合的硅树脂球形微粉的制备	240
10. 4	功能性硅树脂球形微粉的制法	241
10. 4. 1	疏水、疏油性球形硅树脂微粉	242
10. 4. 2	紫外光吸收性硅树脂球形微粉	242
10. 4. 3	着色球形硅树脂微粉	243
10. 4. 4	异形硅树脂微粉	244
	参考文献	246
11	有机硅压敏胶	248
11. 1	概述	248
11. 2	有机硅压敏胶的组成	248
11. 3	有机硅压敏胶的结构及硫化特点	250
11. 4	有机硅压敏胶的粘附性及评价方法	251
11. 5	品种系列及性能	252
11. 5. 1	过氧化物硫化 SiPSA	252
11. 5. 2	硅氢加成硫化 SiPSA	252
11. 6	有机硅压敏胶带的相关材料	252
11. 6. 1	基材及底涂剂	253
11. 6. 2	背面处理剂(隔离剂)	253
11. 7	过氧化物硫化型有机硅压敏胶的配制	254
11. 7. 1	MQ 硅树脂与聚二甲基硅氧烷生胶在溶剂中脱水缩合配制 SiPSA	254
11. 7. 2	高固体质量分数、低黏度有机硅压敏胶的配制	254
11. 7. 3	耐高温有机硅压敏胶的配制	255
11. 7. 4	用甲基苯基硅橡胶生胶配制有机硅压敏胶	256
11. 7. 5	氟塑料用有机硅压敏胶	256
11. 8	加成型有机硅压敏胶的配制	257
11. 8. 1	端羟基聚二甲基硅氧烷与 MQ 硅树脂部分缩合体用含乙烯基硅氮烷	



处理配制有机硅压敏胶	257
11.8.2 耐高温有机硅压敏胶的配制	258
11.8.3 高固体质量分数、低黏度有机硅压敏胶的配制	259
11.8.4 硅橡胶制品用有机硅压敏胶	259
11.8.5 用甲基乙烯基苯基硅橡胶配制有机硅压敏胶	260
11.8.6 硅氢加成硫化有机硅压敏胶的硫化抑制体系	260
11.9 特种有机硅压敏胶粘剂	261
11.9.1 低线胀系数无溶剂型有机硅压敏胶粘剂	262
11.9.2 抗静电性有机硅压敏胶粘剂	262
11.9.3 导电性有机硅压敏胶粘剂	263
11.9.4 乳液型有机硅压敏胶粘剂	263
11.9.5 有机硅压敏胶粘剂及粘接膜	264
11.9.6 湿气硫化型有机硅压敏胶粘剂	265
参考文献	266
12 改性硅树脂	268
12.1 聚酯改性硅树脂	268
12.1.1 性能及用途	268
12.1.2 聚酯改性硅树脂的制法	269
12.2 醇酸改性硅树脂	272
12.2.1 性能及用途	272
12.2.2 醇酸改性硅树脂的制法	273
12.3 环氧改性硅树脂	275
12.3.1 性能及用途	276
12.3.2 环氧改性硅树脂的制法	277
12.4 酚醛改性硅树脂	282
12.4.1 性能及用途	282
12.4.2 酚醛改性硅树脂的制法	282
12.5 丙烯酸改性硅树脂	285
12.5.1 性能及用途	285
12.5.2 丙烯酸改性硅树脂的制法	286
12.6 聚酰亚胺改性硅树脂	291
12.6.1 性能及用途	291
12.6.2 聚酰亚胺改性硅树脂的制法	292
参考文献	297

第一部分 硅烷偶联剂

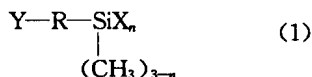
硅烷偶联剂是一类分子内同时具有能与有机树脂、橡胶等有机材料结合的碳官能基和能与无机材料（填料及其他增强材料）结合的可水解性硅官能基团的低分子有机硅烷的商品名称。这类分子内同时存在两种官能团的硅烷，能通过化学反应或物理作用使相互惰性的有机材料与无机材料之间形成分子桥，将两者结合起来，从而起到增进无机材料与有机材料界面之间的粘结，提高复合材料性能的作用。

硅烷偶联剂，最早是在 20 世纪 40 年代作为玻璃纤维增强塑料的玻璃纤维处理剂而开发的；其后，随着新品种硅烷偶联剂的陆续出现，逐渐开发了在其他领域中的应用。目前，硅烷偶联剂已基本适用于所有无机材料和有机材料的连接表面。含着各种官能团的硅烷偶联剂，除作为复合材料的偶联剂外，利用其结构特性可以对某些材料的表面引入特定功能性基团进行表面改性，已在塑料、橡胶、胶粘剂、涂料、纤维、皮革、纸张、金属材料、冶金铸造及建筑等领域得到广泛应用。

1 硅烷偶联剂的结构特征及主要品种

1.1 硅烷偶联剂的结构特征

硅烷偶联剂的分子结构，一般可用下列式 (1) 表示。



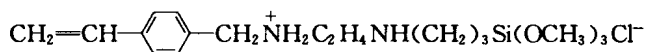
式中，Y 为有机官能基；X 为可水解性基团；R 是 2 价烃基，通过它将 Y 与 Si 原子连接起来；n 为 3 或 2。

在硅烷偶联剂分子中，Y 为与有机聚合物反应或相溶化的部位，通常为乙烯基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、环氧基、氨基、巯基、异氰酸基等，Y 通过 2 价的 R 与 Si 原子连接，所以在分子中处于稳定状态；可水解性基团 X，在水溶液或空气中水分、无机材料表面吸附水作用下能分解形成 Si—OH 基为与无机材料的反应部位，X 通常为甲氧基或乙氧基，偶联反应时分别生成甲醇或乙醇；式(1)中的 n 值，通常为 3，在采取预先向树脂中添加偶联剂时，为改善树脂的稳定性，有时也使用 n 值为 2 的偶联剂。但 n 值为 2 的偶联剂大量用于聚合物的改性。

除上述式(1)结构的硅烷偶联剂外，还有一些特殊结构的硅烷偶联剂。主要品种的结构

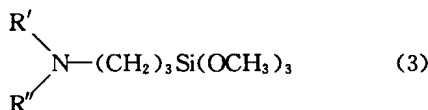
1.1.2 阳离子型硅烷偶联剂

阳离子型硅烷偶联剂, 分子中同时含有阴、阳离子官能团的组合, 产生的感应力, 使其能定向排列在无机物的表面, 有利于有机聚合物与无机物表面的粘接。典型的品种如: $N-\beta-(N\text{-乙炔苄氨基})-\gamma\text{-氨丙基三甲氧基硅烷}\cdot\text{盐酸盐}$:



1.1.3 含 2 个有机官能团的硅烷偶联剂

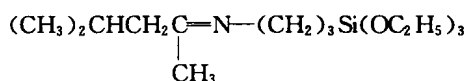
含 2 个有机官能团的硅烷偶联剂, 其分子结构可用下列式(3)表示。



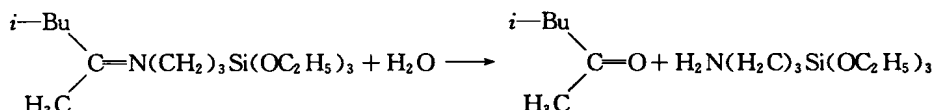
式中, R' 、 R'' 分别为环氧基与烯丙基或甲基丙烯酸酯氧基与烯丙基等组合。用于 2 种有机聚合物与无机材料配制的复合材料中。

1.1.4 潜在性氨基硅烷偶联剂

将伯氨基烯酮化的潜在性氨基硅烷偶联剂, 例如下列式的 $N\text{-}(\text{dimethyl butyldene})\text{-}3\text{-}(\text{triethoxysilyl})\text{-}1\text{-propanamine}$:



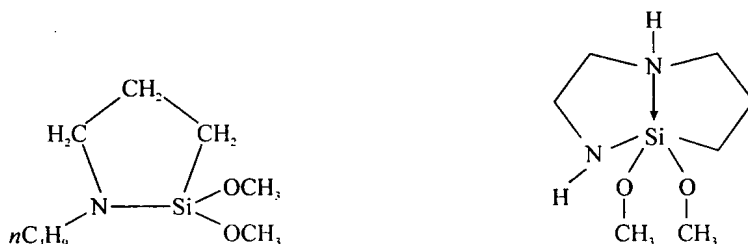
在有水的情况下, 酮亚氨基比烷氧基优先水解生成 3-氨丙基三乙氧基硅烷与 MIBK:



用于环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、聚酰胺树脂等复合材料的配制, 可以改善贮存稳定性。

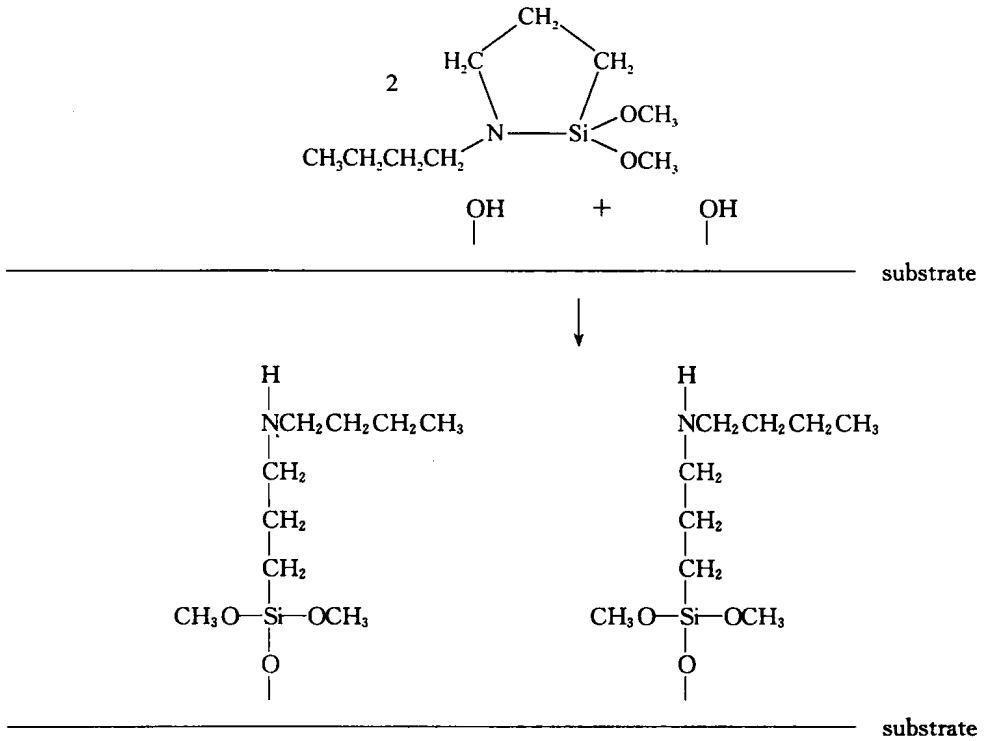
1.1.5 环状氮杂硅烷偶联剂

挥发性环状氮杂硅烷(cyclic azasilane)是主要用于纳米材料(如气相法白炭黑等)的偶联剂。2 个主要品种的分子结构例示如下:



$N\text{-正丁基-氮杂-}2,2\text{-二甲氧基硅基环戊烷}$ $2,2\text{-二甲氧基-}1,6\text{-二氮杂-}2\text{-硅环辛烷}$

这种环状氮杂硅烷, 在与纳米材料表面上羟基接触时, Si-N 键开裂, 在纳米材料的表面上形成含有烷氧硅基与有机官能基的基团:

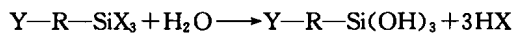


1.2 偶联作用机理

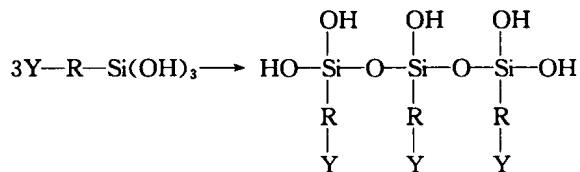
硅烷偶联剂在两种不同性质的材料之间的界面上的偶联作用机理已有许多研究，提出的有关偶联剂在界面的作用的各种理论和假说均有其各自的实验数据基础，但尚不能对所有实验现象作出圆满解释，其中化学键合理论是普遍认同的机理。

1.2.1 X基团与无机材料界面的作用

关于硅烷偶联剂对表面含羟基无机材料的作用，普遍认同的机理是：①硅烷首先水解为硅醇：



②水解物缩合成低聚物：



③低聚物再与无机材料表面上的羟基形成氢键；④在干燥和固化条件下与无机基材失水形成共价键：

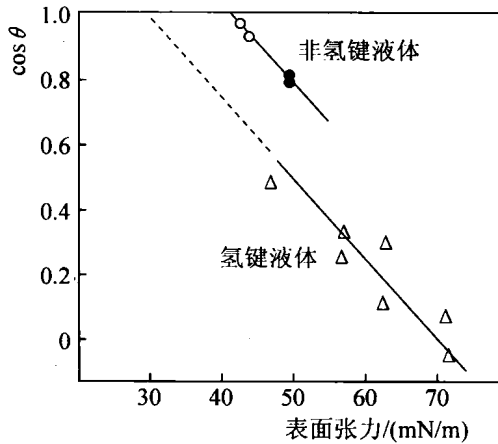


图 1-2 氢键液体和非氢键液体在聚苯乙烯上的 Zisman 图

表 1-2 一些材料的临界表面张力

材料	临界表面张力/(mN/m)	材料	临界表面张力/(mN/m)
十七氟癸基三氯硅烷	12.0	聚氯乙烯	39
聚四氟乙烯	18.5	苯基三甲氧基硅烷	40.0
甲基三甲氧基硅烷	22.5	氯丙基三甲氧基硅烷	40.5
聚二甲基硅氧烷	24	硫丙基三甲氧基硅烷	41
乙烯基三乙氧基硅烷	25	缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷	42.5
石蜡	25.5	聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	43
乙基三甲氧基硅烷	27.0	铜(干)	44
丙基三甲氧基硅烷	28.5	铝(干)	45
钠钙玻璃(湿)	30.0	铁(干)	46
聚三氟氯乙烯	31.0	尼龙 66	46
聚丙烯	31.0	钠钙玻璃(干)	47
聚乙烯	33.0	脲醛树脂	61
三氟丙基三甲氧基硅烷	33.5	熔融二氧化硅	78
3-(2-氨基乙基)-氨丙基三甲氧基硅烷	33.5	二氧化钛(锐钛型)	91
聚苯乙烯	34	三氧化二铁	107
氰乙基三甲氧基硅烷	34	氧化锡	111
氨丙基三乙氧基硅烷	35		

注：所列硅烷的临界表面张力为用其处理的表面值。

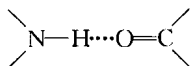
(2)改善了有机聚合物表面与无机材料表面的相容性。有机聚合物与被硅烷处理的无机基材表面之间的溶解度参数(SP 值)相近, 可使无机材料在有机聚合物中充分分散。

图 1-3 的数据表明, 硅烷偶联剂分子中的有机官能基 SP 值接近聚苯乙烯的 SP 值(9.6)时, 由于界面相容性的改善, 使复合材料的强度显著提高。

有机聚合物的溶解度参数不能直接测量, 可以从 Small 的摩尔吸引常数来计算溶解度参数或在有关专业书刊资料中查询。

(3)有机聚合物表面的官能基与经硅烷处理的无机材料表面上的有机官能基形成了共价键。

(4)有机聚合物表面的官能基与经硅烷处理的无机材料表面上的有机官能基形成了氢键，氢键的结构列举如下：



热塑性树脂中，聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等有一定极性的树脂，能与硅烷偶联剂分子中的有机官能基形成氢键或改善表面的湿润性或相溶性，有较好的偶联效果。表

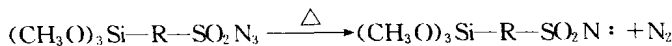
1-3 为硅烷偶联剂用于石英粉配合热塑性树脂复合材料的数据。

表 1-3 填充石英粉的热塑性树脂复合材料中的硅烷偶联剂的效果

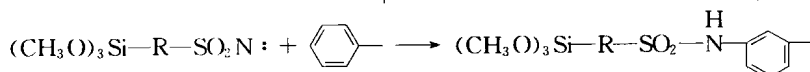
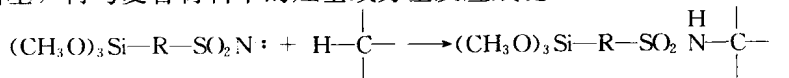
项 目		弯曲强度/MPa		拉伸强度/MPa	
		常态	50℃, 浸水 24 h 后	常态	50℃, 浸水 24 h 后
尼龙-6	不经硅烷偶联剂处理	109	61	60	37
	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	128	85	76	55
聚碳酸酯	不经硅烷偶联剂处理	81	65	47	44
	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	101	85	59	56
聚对苯二甲酸乙二醇酯	不经硅烷偶联剂处理	82	77	50	41
	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	113	110	60	69

注：石英粉的质量分数为 50%，硅烷偶联剂添加量为石英粉的 1%。

对于表面缺乏极性的热塑性树脂（聚乙烯、聚丙烯等），一般的硅烷偶联剂很难产生效果。使用能产生自由基的硅烷偶联剂，如含磺酰叠氮基三烷氧基硅烷 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiR}\text{SO}_2\text{N}_3$ 或 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷等与有机过氧化物并用，可以产生较好的偶联效果。其机理以含磺酰叠氮基的硅烷偶联剂为例， $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiR}\text{SO}_2\text{N}_3$ 在受热情况下先分解生成自由基：



所产生的自由基，再与复合材料中的烃基或芳基反应成键：



硅烷偶联剂分子中的可水解性基团，预先与无机基材表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基经水解、缩合反应成键，其偶联结构可表示为：

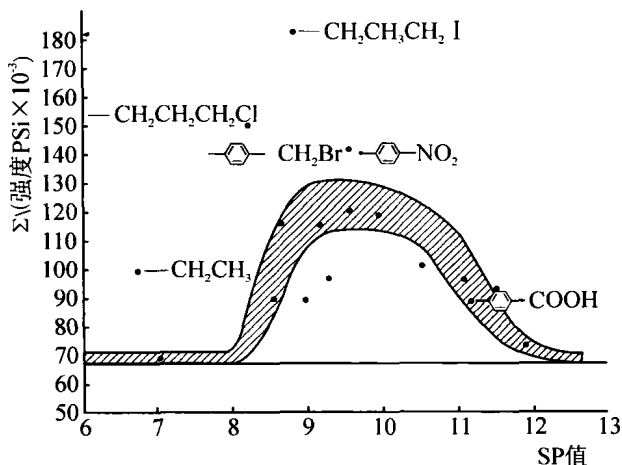


图 1-3 硅烷偶联剂分子中有机官能基的溶解度参数 (SP 值) 与波纤增强聚苯乙烯层压板的强度关系^①

① 1 PSi=6.895 kPa