

硅烷偶联剂水解工艺的研究

王 斌 霍瑞亭

(天津工业大学纺织学院 300160)

摘 要: 硅烷偶联剂是近年对纳米无机粒子表面进行修饰的一种常用分散剂^[1], 它是一类具有双官能团的物质, 其通式为 $YR-Si(OR)_3$, 其中 Y 基团为有机官能团, OR 表示水解基团, 它水解生成硅醇, 硅醇羟基能与纳米 SiO_2 粒子表面发生相互作用, 改善纳米 SiO_2 粒子在体系中的分散性。因此硅烷偶联剂的水解过程是硅烷偶联剂与纳米 SiO_2 粒子结合得以实现的前提, 研究硅烷偶联剂的水解工艺显得尤为重要^[2, 3]。通过测定硅烷偶联剂水解溶液的电导率及红外光谱研究了其水解工艺, 为用硅烷偶联剂提高纳米 SiO_2 粒子的分散性奠定基础。通过测定了不同条件下分散液和面涂剂的吸光度及 STM 图, 探讨了纳米 SiO_2 粒子在有机溶剂及面涂剂中的分散性。

关键词: 硅烷偶联剂 纳米 SiO_2 粒子 分散性 水解

1 概述

硅烷偶联剂水解的程度直接影响硅醇与纳米 SiO_2 粒子的作用结果, 因为只有硅醇单体才能对纳米粒子形成稳定的结构, 有资料显示: 新配置的乙烯基三甲氧基硅烷水解溶液中含有 82% 单体, 15% 二聚体和 3% 的三聚体, 放置至出现沉淀, 单体为 34%, 二聚体为 23%, 三聚体为 30% 以及四聚体 13%。由此可知, 随着硅醇缩聚成低聚合度的硅氧烷, 含硅烷三醇的水解产物的溶解度降低。出现浑浊意味着体系中硅烷完全缩合成硅氧烷高聚体, 此时硅烷偶联剂失去了分散纳米 SiO_2 粒子的能力。因此, 有必要了解硅烷偶联剂的水解机理和缩合机理^[4, 5]。

硅烷偶联剂的水解反应为逐级离解的化学平衡体系, 其水解平衡反应式可以表示如下:

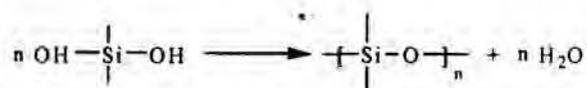
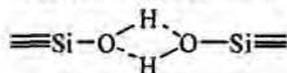


酸和碱是以上反应的催化剂。在中性介质中, 硅烷偶联剂水解速率较慢。一般来说, 酸催化水解反应比较容易实现。

硅烷偶联剂中有机基团的种类和硅酸酯基团

的数目也会影响其水解速率, 含支链的烷氧基数目越多, 其硅烷偶联剂的水解稳定性越大, 即生成的硅醇也就越稳定。因此提高硅烷偶联剂的稳定性对分散纳米 SiO_2 粒子很重要。

硅烷偶联剂水解生成的硅醇极性较强, 容易形成氢键以及脱水缩合成硅氧烷或聚硅氧烷。



硅烷基之间的缩合反应并非两个简单的化合物之间的反应, 而是代表各种中间产物的硅羟基之间的缩合。而硅羟基间的缩合使硅醇的数目减少, 使硅醇跟纳米 SiO_2 粒子的作用相应的减弱, 不利于纳米 SiO_2 粒子的分散, 因此在使用硅烷偶联剂分散纳米 SiO_2 粒子的过程中, 应尽量降低产生缩合反应的机会。

2 实验部分

2.1 实验材料

硅烷偶联剂 KH570 硅烷偶联剂 F8261 乙

醇 盐酸 醋酸 氢氧化钠 去离子水

2.2 实验仪器

79-1 型磁力加热搅拌器 DDS-12 数字电导率仪 傅立叶变换红外光谱仪 TENSOR 37 PHS-3C 酸度计

3 硅烷偶联剂水解程度的检测

3.1 电导率测定法

电导率测定法设备简单、操作方便。因硅烷偶联剂与去离子水的电导率很低,而水解产物硅醇和醇的电导率较高,即使溶剂中采用了醇,因其在反应前后量不变而对体系电导率变化无影响,所以硅烷偶联剂体系在水解过程中电导率会逐渐增大,一定时间后反应达到平衡,相应电导率值也稳定在某一值,这表明水解已达平衡,测试硅醇含量为该水解条件下的最大量。本课题采用电导率法在线检测硅烷偶联剂的水解程度,另外还可以直观地观察硅烷偶联剂水解体系的混浊程度来表征水解程度。实验中所用各种材料的电导率见表4-1。

表4-1 实验材料电导率

材 料	电导率 ($\mu\text{s}/\text{cm}^{-1}$)
去离子水	0.4
KH-570	0.03
F8261	0.03
乙 醇	1.0

3.2 浑浊程度观测法

在装有硅烷偶联剂溶液的烧杯下面放入一张印有清晰字体的纸片,随着硅烷偶联剂水解时间延长,隔一段时间定期观察一次,当不能读出纸片上的字体时,此时表明硅烷偶联剂水解溶液变浑浊,记录此时的水解时间。

3.3 红外光谱检测法

傅立叶变换红外光谱仪 TENSOR 37 测试水解前后特征基团的变化,并验证硅烷偶联剂的水解程度。采用涂膜烘干制样法(红外灯在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 烘 10min 使水分和产生的醇挥发)作红外分析。

4 实验结果与讨论

4.1 硅烷偶联剂水解溶剂的确定

根据硅烷偶联剂的水溶性及水解反应的平衡体系,硅烷偶联剂的水解介质可以分为三种:去离子水、醇、去离子水+醇。硅烷偶联剂 KH570 与 F8261

若单独用去离子水作溶剂,两者均不溶于水而与水处于异相,溶液明显分为两层。硅烷偶联剂 F8261 水解 24h 后,现象保持不变,硅烷偶联剂 KH570 水解 12h 后,虽然溶液分层现象消失,但是水解效率会降低,影响其后应用,因此硅烷偶联剂 KH570 与 F8261 均不能单独采用去离子水做为水解溶剂。若单独采用醇做为水解溶剂,从硅烷水解反应平衡式可知醇的存在可以促使反应向左进行,不利于硅醇的生成,醇只对硅烷起溶解作用而已,所以单独采用醇作为硅烷偶联剂的水解溶剂也不可取。另外众多文献资料也证实了使用水+醇混合溶剂做为硅烷偶联剂的水解溶剂为佳^[6]采取水+乙醇的混合溶剂来进行硅烷偶联剂的水解工艺研究。

4.2 硅烷偶联剂与溶剂的配比及水解时间对其水解规律分析

显示三种不同配比的硅烷偶联剂 KH570 随着水解时间的延长电导率的变化情况。当 KH570:水:乙醇=1:1:1 时,随着硅烷偶联剂 KH570 水解时间的延长,体系的电导率逐渐增加,当水解时间延长至 12 小时,电导率达到最大值,说明此时硅烷偶联剂已水解完全。但是再进一步延长水解时间,电导率呈下降趋势,说明此时硅烷偶联剂 KH570 水解生成的硅醇发生缩合,硅醇的数量减少。随着硅烷偶联剂 KH570 浓度的减小,最大电导率降低,水解的稳定时间延长。当浓度减小到 KH570:水:乙醇=1:1:18 时,水解 3h 后,继续延长水解时间至 48h,体系中的电导率变化很小,说明此时体系处于稳定状态。表 4-2 也相应列出了这三种配比的硅烷偶联剂 KH570 水解后至浑浊的时间。当配比为 KH570:水:乙醇=1:1:1 时,水解 36h 后,硅烷偶联剂水解溶液变浑浊。随着硅烷偶联剂 KH570 用量的减小,其至浑浊的时间变长,当配比为 KH570:水:乙醇=1:1:18 时,水解在 100h 内还未出现浑浊现象,说明此配比下的硅烷偶联剂 KH570 的水解稳定时间很长。这是因为随着硅烷偶联剂 KH570 用量的增大和水解时间的延长,水解产生的硅醇增多,同时,硅醇缩合生成的硅氧烷的几率增大,电导率降低,随着生成高聚体硅氧烷的增多,溶液出现浑浊。因此在使用硅烷偶联剂 KH570 分散纳米 SiO_2 粒子时,选取配比为 KH570:水:乙醇=1:1:18,而且硅烷

偶联剂 KH570 的水解时间至少在 3h 以上, 才能生成足够的硅醇与纳米 SiO₂ 粒子结合。

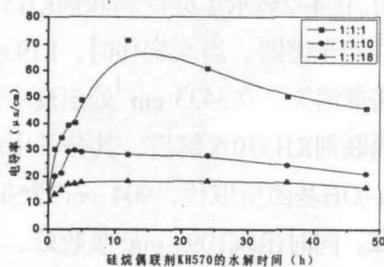


图4-1 不同配比的硅烷偶联剂KH570水解时的电导率变化

表4-1 不同配比的硅烷偶联剂KH570水解至浑浊的时间

配比 (KH570:水:乙醇)	1:1:1	1:1:10	1:1:18
时间 (h)	36	72	>100

图 4-2 显示了不同配比的硅烷偶联剂 F8261 随着水解时间的延长电导率变化情况。当配比为 F8261 : 水 : 乙醇=1 : 1 : 1 时, 水解 5h 后, 电导率达到最大值时, 继续延长水解时间, 水解生成的硅醇发生缩合, 电导率急剧下降。当配比为 F8261 : 水 : 乙醇=1 : 1 : 10 时, 电导率达到最大值时, 继续延长水解时间, 电导率变化平缓, 体系的稳定时间为 13h, 若再继续延长水解时间, 电导率开始下降。当配比为 F8261 : 水 : 乙醇=1 : 1 : 18 时, 体系稳定时间增长为 21h。表 4-2 也相应列出了不同配比的硅烷偶联剂 F8261 至浑浊的时间, 硅烷偶联剂 F8261 的用量越低相应的至浑浊的时间越长, 即稳定时间越长。但是硅烷偶联剂 F8261 的最佳稳定时间相对硅烷偶联剂 KH570 来说相对较短, 两者配比相同的情况下即硅烷偶联剂 : 水 : 乙醇=1 : 1 : 18 时, 硅烷偶联剂 F8261 至浑浊的时间为 30h, 而硅烷偶联剂 KH570 在水解 100h 后仍未出现浑浊现象, 在使用硅烷偶联剂 F8261 分散纳米 SiO₂ 粒子的过程中, 控制其水解时间对分散纳米 SiO₂ 粒子至关重要。因此选用硅烷偶联剂 F8261 与溶剂的配比为 F8261 : 水 : 乙醇=1 : 1 : 18, 水解时间为 5h, 但是不能超过 30h。

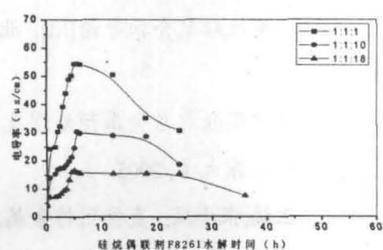


图4-2 不同配比的硅烷偶联剂F8261水解时的电导率变化

表4-2 不同配比的硅烷偶联剂F8261水解至浑浊的时间

配比 (F8261:水:乙醇)	1:1:1	1:1:10	1:1:18
时间 (h)	10	21	30

4.3 硅烷偶联剂水解 PH 值对其水解规律分析

PH 值在控制硅烷偶联剂水解和缩合方面有重要的作用。一般来说, PH 值高, 则助水解, 反之则助缩合, 一般在中性介质中, 水解速度最慢, PH 的范围在 4~5 之间时缩合最慢。表 4-3 显示了硅烷偶联剂 KH570 与 F8261 在不同 PH 值时, 水解溶液至浑浊的时间。

表4-3 不同pH值下硅烷偶联剂KH570与F8261

pH	水解溶液至浑浊的时间	
	KH570	F8261
1.5	2h	100min
2.0	8h	2h
3.0	12h	6h
4.0	>100h	33h
5.0	>100h	35h
6.0	>100h	36h
7.0	—	—
8.0	10min	5min
9.0	10min	4min
10.0	11min	4min

硅烷偶联剂 KH570 与 F8261 水解稳定性的规律类同, 当弱酸性时, 即 PH 值在 4~6 间, 水解溶液至浑浊的时间最长, 硅烷偶联剂 KH570 至浑浊的时间大于 100h, 而硅烷偶联剂 F8261 水解溶液至浑浊的时间在 33~36h, 此时水解速度大于缩合速度。随着酸性的加强, 溶液至浑浊的时间逐渐缩短, PH 值在 1~3 内硅烷偶联剂 KH570 水解溶液至浑浊的时间小于 12h, 而硅烷偶联剂 F8261 水解溶液至浑浊的时间更短, 水解体系在 6h 内就变浑浊。另外在碱性的条件下, 硅烷偶联剂 KH570 水解 10min 左右溶液变浑浊, 此时缩合速度大于水解速度, 意味着已经形成缩合产物。因此硅烷偶联剂 KH570 不适合在碱性条件下水解。尽管硅烷偶联剂 F8261 中含有的 C-F 键相当稳定, 但在碱性条件下, 水解溶液 5min 后也变浑浊。这是由于 C-F 键的反应活性差, 在碱性条件下, F 的强电负性导致氟代烃烷基中 C-Si 键减弱, 使 C-Si 键容易受到亲核试剂的进攻而断裂^[33], 所以硅烷偶联剂 F8261 也不适

合在碱性条件下水解。在PH为7的中性介质下，两者水解和缩合的速度都很慢，对于今后的应用没有指导意义。

因此选择在弱酸性条件即PH值为4~6之间，更有利于控制缩合反应的发生，并保证体系中硅醇含量尽可能多，为将来选择硅烷偶联剂分散纳米SiO₂粒子的条件打下基础。

4.4 红外光谱分析

图4-1显示了硅烷偶联剂KH570的红外光谱图，图中2947.86cm⁻¹、2842.37cm⁻¹、1167.68cm⁻¹、1088.86cm⁻¹、819.85cm⁻¹处的谱带为Si-O-CH₃基团的特征。位于1719cm⁻¹和1636cm⁻¹处的吸收谱带分别归属于硅烷偶联剂分子中的C=O和C=C的伸缩振动。

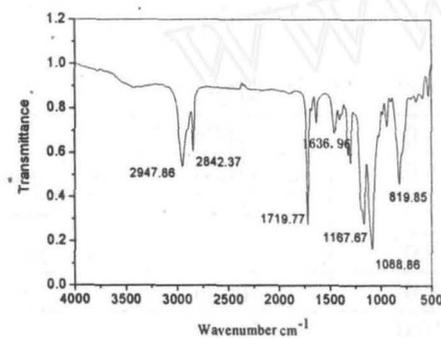


图4-1 硅烷偶联剂KH570的红外光谱图

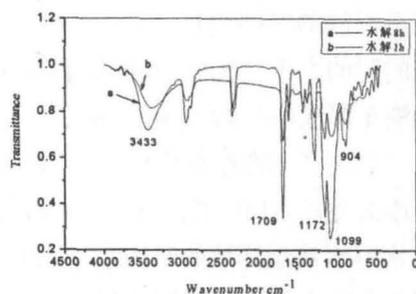


图4-2 硅烷偶联剂KH570水解1h与8h的红外光谱图

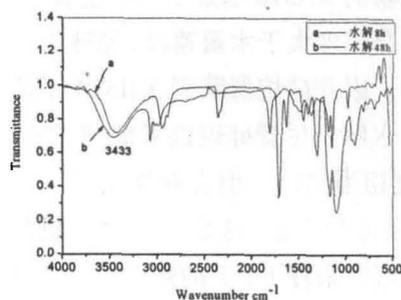


图4-3 硅烷偶联剂KH570水解8h与48h的红外光谱图

为了验证水解时间对硅烷偶联剂KH570水解程度的影响，测定了其不同水解时间水解液的红外光谱图。图4-2显示了硅烷偶联剂KH570水解1h和8h的红外光谱图。当水解1h时，819.85cm⁻¹处的吸收谱带消失，在3433cm⁻¹处出现一新峰，说明硅烷偶联剂KH570水解后，其分子中Si-O-CH₃被硅醇Si-OH基团所取代，904cm⁻¹为Si-OH的单宽吸收峰。同时出现1099cm⁻¹吸收峰，归属于线性硅氧烷Si-O-Si键的对称伸缩振动峰。另外随着硅烷偶联剂KH570水解时间延长到8h后，在3433cm⁻¹处吸收峰增强，说明硅烷偶联剂KH570水解8h比水解1h时生成硅醇的量增加。当水解时间进一步延长到48h，如图4-3所示，与水解8h相比，在3433cm⁻¹处吸收峰相差不大，说明硅烷偶联剂KH570水解生成的硅醇量变化不太明显。此结果与电导率分析的结果相符。

通过测定硅烷偶联剂水解液的电导率及红外光谱，研究了影响硅烷偶联剂水解稳定性的因素即硅烷偶联剂与溶剂的配比、水解时间以及水解PH等的影响规律，得出最佳水解工艺的条件为：硅烷偶联剂KH570或F8261与溶剂的配比均为硅烷偶联剂：水：乙醇=1：1：18，水解pH值也都选择在4~6的范围内。硅烷偶联剂KH570的水解时间在3h以上，硅烷偶联剂F8261的水解时间至少在5h以上，但不能超过30h。

参考文献：

- [1] 廖俊. 硅烷偶联剂及其在复合材料中的应用[J]. 化工新型材料, 2001, 29(9): 26-28.
- [2] 毋伟, 陈建峰, 屈一新. 硅烷偶联剂的种类与结构对二氧化硅表明聚合物接枝改性的影响[J]. 硅酸盐学报. 2004, 32(5): 570-576.
- [3] 徐溢. 提高硅烷试剂溶液稳定性的研究[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(5): 193-195.
- [4] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 353.
- [5] 王雪明. 硅烷偶联剂在金属预处理及有机涂层中的应用研究[硕士]. 山东大学, 2005.
- [6] 徐溢, 王楠, 张小凤. 直接用作金属表面新型防护涂层的硅烷偶联剂水解效果分析[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(4): 157-159.