

硅烷偶联剂的水解工艺研究

张稳平（浙江金茂橡胶助剂品有限公司，浙江 绍兴 312369）

梁武侠（浙江中欣氟材股份有限公司，浙江 绍兴 312369）

摘要：硅烷偶联剂在金属预处理以及纳米粒子表面处理改性过程中有着较广泛的应用，本文在对硅烷偶联剂水解实验原材料、所用设备、水解工艺以及性能测试等进行研究的基础上，探讨了在硅烷偶联剂水解过程中溶剂、水解溶液 pH 值、水解溶液配比等诸多参数对该工艺流程的不同影响，旨在为更好地应用硅烷偶联剂带来更多的思考和启迪。

关键词：硅烷偶联剂；水解工艺；影响

0 引言

金属原材料的表层处理直接关系到金属原材料表面涂层防腐性能的高低，针对以有机硅烷为主要成分的金属材料，其规模化处理是该类金属材料表面处理的重要方法，该类金属物所具备的成本低廉、安全环保、使用范围广、处理便捷程度高和处理时间短等诸多优势，受到了国内外材料学家和企业管理者的青睐，在较短时间内取得了一定研究成果。硅烷的水解过程能够生成极性较强的羟基，该类物质能够与金属原材料表面羟基发生化学反应而形成氢键，生成的硅膜具备较高耐腐蚀性能。而且，硅烷的整个水解过程为动态的可逆过程，在水解的同时很容易发生化学缩合反应而生成硅氧烷或聚硅氧烷。在此条件下，如何控制硅烷水解过程和控制缩合反应，促进硅烷金属原材料反应的最大化发生，是保证硅烷水解效率的重要方法。材料学家在硅烷水解的过程中加入了硅烷偶联剂，通过偶联剂水解工艺以及不同参数影响的研究，明确该外加剂对硅烷溶液稳定性以及水解过程的影响，尽可能提升硅烷原材料水解效率。在此背景下，本文对硅烷偶联剂水解工艺的探讨和研究也就具备重要理论意义与现实价值。

1 实验

1.1 原料

在对硅烷偶联剂的水解工艺进行研究的过程中，其原材料采取 KH550 硅烷，该物质化学名称为氨丙基三乙氧基硅烷，产自上海某生物科技公司，整个水解工艺研究所涉及到的无水乙醇和冰乙酸，产自天津某化学制药公司，氢氧化钠溶液产自国药集团，所使用钢片则产自天津某钢材有限公司。

1.2 设备

在对硅烷偶联剂的水解工艺进行研究时，所用设备包括多参数测定仪，产自某国外有限公司；傅立叶型变换红外光谱仪，产自美国某公司；恒温磁力搅拌器，产自国内某医疗器械生产厂；电热鼓风干燥箱，产自上海某仪器生产公司。

1.3 水解工艺确定

在确定硅烷偶联剂的水解工艺时，分别选择一定比

例的乙醇溶液试剂、纯水溶液试剂和混合溶液试剂为研究对象，对不同配比条件下的混合溶液进行全过程的电导率测试和溶液 pH 值变化测试，最终选择电导率较大且整个溶液 pH 值一直较为稳定的溶液，利用 10% 的氢氧化钠和 40% 左右的乙酸溶液调节混合溶液的整体 pH 值，研究硅烷溶液的电导率随溶液 pH 值变化的相关规律。在此条件下，本文所验证的硅烷偶联剂水解工艺所采用的溶液 pH 值分别为 4、6、7、8、9、10，再进一步根据混合溶液的电导率大小以及溶液 pH 值的变化规律，确定最佳的硅烷偶联剂的水解工艺条件，将其作为最终的硅烷偶联剂水解工艺基础参数。

1.4 性能测试

在开展硅烷偶联剂的水解工艺研究前，采用多参数测试仪在线检测在该偶联剂水解过程中混合溶液的电导率，并进一步借助傅立叶变换红外光谱仪对混合溶液进行红外光谱吸收分析。由于发生乙硅烷偶联剂水解反应后混合溶液含有硅醇，且最终混合溶液含有大量的水和醇，为避免不同溶液对最终工艺研究结果的相互干扰，利用红外光谱仪对混合溶液进行光谱吸收分析，采用涂膜烘干方法制作样品，将混合溶液涂抹于准备好的钢片材料上，在电热鼓风干燥箱中烘干后进行送样研究，设置鼓风干燥箱条件温度为 105℃、烘干时间为 2h。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的影响

在探究不同溶剂类型对硅烷偶联剂水解工艺过程的不同影响时，本文将溶液分为无水乙醇溶液、水溶液和混合溶液，分别进行醇解、水解和混合溶液水解。其中，醇解主要是配备不同比例的硅烷溶液，图 1 即为不同比例条件下硅烷溶液醇解时的电导率变化规律，由图可知，在整个硅烷偶联剂醇解的过程中，溶液的 pH 范围值变化大致在 10.7~11.8 左右，随着醇解溶剂含量的不断增加，硅烷醇解的电导率参数变化呈现快速增大后逐渐减小的规律。当硅烷偶联剂和无水乙醇比例值为 1:60 时，电导率达到最大值，在整个过程中溶液外观呈现出透明状态，并不产生浑浊现象。当硅烷偶联剂与无水乙醇的比例由 1:1 增大到 1:6 后，再进一步添加无水乙醇溶液

含量,整个水碱溶液的电导率并不会增加,反而呈现降低状态。也就是说,硅烷偶联剂和乙醇含量减少时,发生水解反应生成硅醇,乙醇溶液并不直接参与硅烷偶联剂的整个水解过程,证明硅烷偶联剂水解并不应采用单一醇解方式。

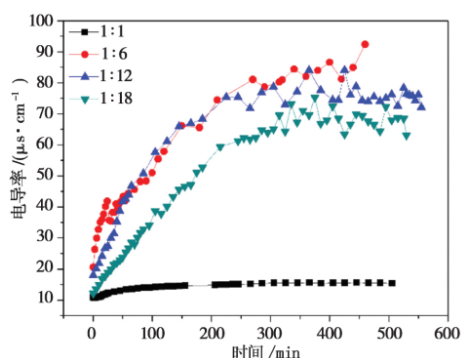


图1 不同比例条件下硅烷溶液醇解时的电导率变化规律

在水解过程中以去离子水作为硅烷偶联剂,通过改变硅烷溶液和去离子水溶液的体积制备不同配比的硅烷溶液,图2即为不同配比的硅烷溶液电导率所发生的变化,在整个测试过程中硅烷水解溶液pH值的变化范围为10.7~11.4。由图可知,在硅烷偶联剂在遇水的一瞬间,其电导率参数值迅速发生变化,急剧增大,随后在短时间内快速减小并趋于稳定。随着水解溶液含量的不断增多,硅烷偶联剂所达到的最大电导率逐渐增大,达到最大电导率所需的变化时间逐渐缩短,证明硅烷偶联剂的水解过程能够在较短时间内快速完成,且能够在遇水的一瞬间产生大量的硅羟基单体而发生缩合反应,溶液的电导率迅速降低。

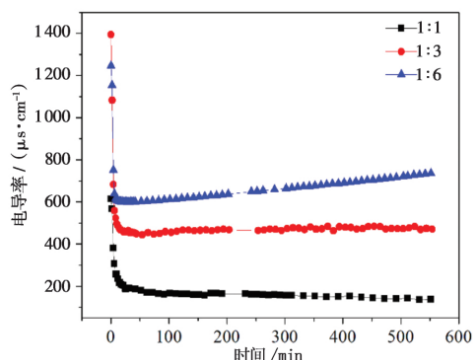


图2 不同配比的硅烷溶液水解时电导率参数值变化

就混合溶液的水解过程而言,以去离子水和无水乙醇的混合溶液作为硅烷偶联剂水解的基础溶液,通过改变混合溶液中去离子水和无水乙醇的体积参数值,制备不同配比的硅烷偶联剂,由结果可知,整个溶液pH值变化范围为11~11.28左右。在利用去离子水和无水乙醇为混合溶液进行水解时,偶联剂溶液的电导率变化规律介于去离子水和无水乙醇物质之间,也就是说,其整个水解过程较去离子水低,但其整个化学反应过程的稳定性明显提高,水解过程并不出现浑浊现象。对硅烷偶联剂混合溶液的水解平衡反应体系进行深入分析可知,去离子水能够有效促进硅烷偶联剂的水解反应,而无水乙醇能够进一步减少硅醇的缩合反应,有效保证了硅烷偶

联剂实际反应,生成最大量的硅醇,以相对稳定和独立的状态存在。

2.2 水解溶液 pH 的影响

混合溶液的pH值是控制硅烷偶联剂水解反应和缩合反应的最重要的因素,当混合溶液的pH值过高时,水解反应过程将会加快,溶液为中性时,水解反应过程较慢,pH为4~5时,其缩合反应较慢。在确定硅烷偶联剂最佳的溶液配比条件的基础上,为了进一步调整溶液的pH值,将pH值分别调整为4、6、7、8、9、10,观察电导率变化规律。硅烷偶联剂混合溶液的电导率最大数值随着pH溶液值增加而快速增大,当pH溶液为10时,溶液在2.5h后趋于稳定。pH值为8、6时,溶液pH值在6h左右趋于稳定,溶液pH值为4时,电导率参随时间延长而不断变小,当pH值为4时,溶液的电导率在3h内从5600减小到5050。由此可知,硅烷偶联剂能够促进其水解过程,为得到尽可能多的硅醇,可选择电导率更加稳定的pH值4左右、最佳水解时间为5h左右的混合溶液。

2.3 水解液配比的影响

通过改变硅烷混合溶液的去离子水和无水乙醇的体积配比可以使硅烷溶液的浓度发生变化,最终影响硅烷溶液的电导率参数。当硅烷偶联剂和去离子水的比例为1:6时,在无水乙醇的体积从6增大到18的过程中,硅烷偶联剂和溶液的电导率最大参数值并不会发生变化,大致为45左右,但硅烷溶液的电导率达到最大值的时间明显延长。当固定硅烷偶联剂与等离子水的体积为1:3时,随着无水乙醇溶液含量的不断增多,硅烷偶联剂混合溶液电导率的最大值明显减小,达到最大值的时间进一步延长,上述分析证明无水乙醇的加入将会促进硅烷偶联剂水解反应的左向进行,减少硅醇的最终生成量,阻止硅醇的缩合反应,提高溶液的整体稳定性。

3 结论

通过硅烷偶联剂在不同溶液中的水解反应过程及其相关电导率参数变化规律的分析可知,单一的醇解并不利于硅烷偶联剂的整个水解过程,而溶液pH值的大小会影响硅烷偶联剂的水解过程和缩合反应过程,混合溶液的pH值增高,水解反应效率将会进一步提升,缩合反应效率则会下降,溶液配比则通过影响硅烷溶液浓度最终影响溶液的电导率参数。总而言之,溶剂类型、实际配比以及溶液的pH值,都会对整个水解过程产生影响,最终得到硅烷偶联剂在无水乙醇和去离子水混合溶剂中进行水解时效率最高的结论,且最佳水解工艺为硅烷偶联剂去离子水无水乙醇的体积为1:3:6,溶液pH值为4,水解时间为5h。

参考文献:

- [1] 董金梅,李颖,文静,等.KH550 硅烷偶联剂的水解工艺研究[J].盐湖研究,2020,28(3):28-34.
- [2] 吴林东,刘少友,唐文华,等.硅烷偶联剂 btsp 的水解工艺优化[J].凯里学院学报,2019(11):35-37.