



# 硅烷偶联剂的水解工艺研究

刘 佳, 姚光晔

(核工业理化工程研究院 离心技术研究所, 天津 300180)

**摘要:**通过测定硅烷偶联剂 KH-550 水解液的电导率及红外光谱, 研究影响硅烷偶联剂水解稳定性的因素。结果表明, 硅烷偶联剂 KH-550 的最佳水解工艺条件如下: 乙醇与水的混合溶液为溶剂, 采用正水解方式, KH-550、溶剂与水三者的质量比为 1:144:16, 水解液 pH 为 2, 水解时间为 20 min。

**关键词:**硅烷偶联剂; 水解; 工艺条件

中图分类号: O627.41

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2014)04-0060-04

## Research on Hydrolysis Process of Silane Coupling Agent

LIU Jia, YAO Guangye

(Department of Centrifugal Technology, Research Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin 300180, China)

**Abstract:** By measuring the conductivity and infrared spectrum of silane coupling agent KH-550 hydrolysate, the factors affecting the hydrolysis stability of silane coupling agent were researched. The results show that the best hydrolysis conditions for hydrolysis of silane coupling agent KH-550 are as follows. Ethanol and deionized water are used as the solvents, using a positive hydrolysis method. The mass ratio of KH-550, ethanol and water is 1:144:16, with the hydrolysis pH value of 2. The hydrolysis time is 20 min.

**Key words:** silane coupling agent; hydrolysis; process condition

硅烷偶联剂是对纳米粒子表面进行改性的一种重要分散剂<sup>[1]</sup>, 对表面有大量活性羟基的纳米颗粒具有很好的分散作用。硅烷偶联剂是一类具有双官能团的物质, 通式为  $\text{YRSi}(\text{OR})_3$ , 其中 Y 基团为有机官能团, OR 表示水解基团<sup>[2]</sup>。其作用机理是先水解生成硅醇, 硅醇与纳米粒子表面发生相互作用, 从而改善纳米粒子在体系中的分散性。由于硅烷偶联剂的水解程度直接影响硅醇与粒子表面的作用效果, 水解过程又是硅醇与粒子表面发生作用的前提, 因此研究硅烷偶

联剂的水解工艺尤为重要。

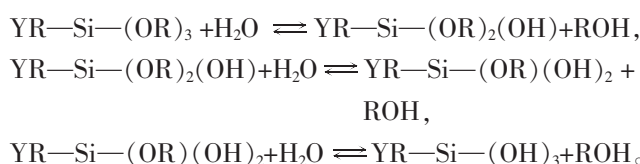
本文中通过测定硅烷偶联剂水解液的电导率和红外光谱, 研究影响硅烷偶联剂水解稳定性的因素, 即溶剂类型、水解方式、硅烷偶联剂与溶剂的配比、水解时间以及水解溶液 pH 的影响规律, 从而得到最佳的水解工艺条件。

## 1 硅烷偶联剂水解机理

采用的硅烷偶联剂为  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550), 分子式为  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。研究硅烷偶联剂的水解工艺, 首先要了解硅烷偶联剂的水解机理以及缩合机理。

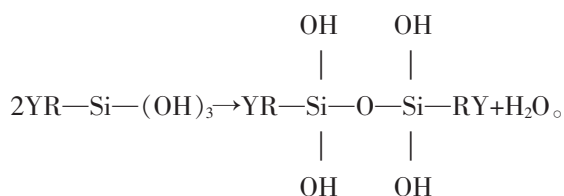
### 1.1 水解机理

硅烷偶联剂的水解反应为逐级离解的化学平衡体系, 其水解平衡反应式如下<sup>[3]</sup>:



### 1.2 缩合机理

水解生成的硅醇易脱水缩合生成硅氧烷, 即



在硅烷偶联剂的水解过程中同时存在水解和缩合 2 个反应, 这 2 个反应处于竞争状态, 为了保证体系中硅醇的含量尽可能大, 应控制缩合反应的发生。

## 2 实验

### 2.1 原料

主要原料包括: 硅烷偶联剂 KH-550, 江苏省南京曙光化工厂;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉, 江苏省南京海泰纳米材料有限公司, 平均粒径为 30 nm; 无水乙醇 (分析纯)、稀  $\text{HNO}_3$  溶液、 $\text{NaOH}$  溶液, 天津市水联精细化学品开发有限公司。

收稿日期: 2013-12-24。

第一作者简介: 刘佳 (1981—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为有机材料。  
电话: 022-84801685, E-mail: vivikiki6@163.com。

## 2.2 设备

实验所用的设备包括:RH-KT/C型加热磁力搅拌器,德国IKA公司;TENSON27型红外光谱仪,德国Bruker公司;SevenMulti型pH-电导率-离子综合测试仪,梅特勒-托利多中国有限公司。

## 2.3 水解溶液的制备

配制乙醇与水混合溶液(乙醇与水的质量比为9:1),在对溶液充分搅拌的同时缓慢滴入硅烷偶联剂,滴入速度不能过大,否则极易生成凝胶状物质。调节溶液pH,然后将溶液加入装有回流装置的烧瓶中,加热磁力搅拌至90℃,反应一定时间后得到水解溶液。

## 2.4 性能测试

采用电导率仪在线检测硅烷偶联剂水解溶液的电导率。采用红外光谱仪对水解溶液进行红外吸收光谱分析。由于水解产物有硅醇,且溶剂还含有大量的水和醇,其所含羟基会对测定产生干扰,因此在进行红外光谱分析时采用涂膜烘干法制样。通过控制红外烘干条件一致,可比较出不同水解时间体系的水解程度。

# 3 结果与讨论

## 3.1 溶剂的影响

为了提高改性效果并减小偶联剂的用量,必须将硅烷偶联剂均匀分散。采用适量溶剂稀释的方法可以提高其分散度<sup>[4]</sup>。根据硅烷偶联剂的水溶性以及水解反应的平衡体系,硅烷偶联剂的水解介质可为乙醇和去离子水。图1所示为硅烷偶联剂分别以去离子水和乙醇为溶剂时水解溶液电导率随时间变化曲线。可以看出,采用乙醇为水解溶剂时,水解溶液电导率随时间的变化非常小,反应初期硅烷偶联剂与溶剂中残留的水发生水解反应,当水消耗完时电导率基本保持不变。由硅烷水解反应平衡式可知,乙醇可以促进反应向左进行,不利于硅醇的生成,乙醇只对硅烷起溶解作用,因此单纯采用乙醇作为硅烷偶联剂的水解溶剂不可取。采用去离子水为溶剂时,随着反应时间的延长,电导率减小,即缩合速率增

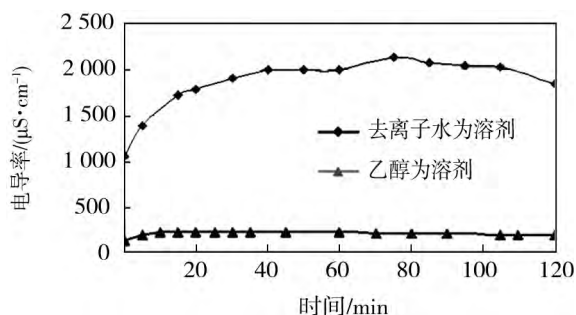


图1 不同溶剂时水解溶液电导率随时间的变化曲线

Fig. 1 Relationship between conductivity of hydrolysate and time using different solvents

大,因此单纯采用去离子水作为硅烷偶联剂的水解溶剂也不可取。

由水解反应的平衡体系可知,去离子水的加入可以促进水解反应,而乙醇又可以减少硅醇的缩合,保证水解生成最大量的硅醇,并使之相对稳定存在,因此乙醇与去离子水混合溶剂比单一去离子水或乙醇更好。根据硅烷偶联剂的水解反应式,水解需要水量很小。如果水量太大,就容易导致因表面张力大而使纳米粒子形成硬团聚。根据初步实验和调研分析,确定硅烷偶联剂混合溶剂的配比是乙醇与去离子水的质量比为9:1。

## 3.2 水解方式的影响

不同的水解方式对水解反应也有一定的影响。水解方式分为正水解和逆水解。所谓正水解就是将硅烷偶联剂加入溶剂中,此时体系的pH比较稳定,硅醇的浓度小,形成的胶核很少,不至于浑浊形成沉淀;逆水解就是将溶剂加入硅烷偶联剂中,此时体系中硅醇的浓度很大,瞬间会形成大量的胶核,实验发现溶液变混浊,甚至出现沉淀,这对溶液的稳定是不利的。本文中采用正水解方式。

## 3.3 水解溶液pH的影响

水解溶液pH在控制硅烷偶联剂水解和缩合方面有重要作用。为了研究不同pH对水解反应的影响,调节水解溶液pH为2、4、6、8、10、12、14,分别测试水解溶液电导率随时间的变化,结果如图2所示。可以看出,当水解溶液pH为14时,反应5 min溶液即出现浑浊,随着反应时间的延长,浑浊程度加大。溶液浑浊说明水解溶液中的硅醇脱水缩合形成大量的硅氧烷,表明水解反应中缩合反应占主导,因此,水解溶液pH为14时不利于硅烷偶联剂的水解。当溶液pH为10时,电导率达到最大值所需要的时间最短,说明溶液水解最快。进一步延长水解时间,电导率减小很慢,基本稳定,说明溶液缩合很慢,但是最大电导率小,说明生成硅醇含量小;当溶液pH为4、6、12时,电导率达到最大值所需要的时间较

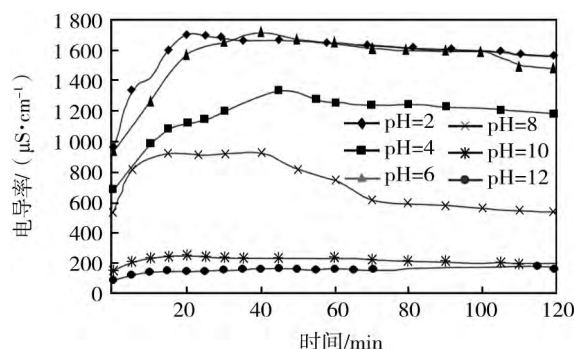


图2 不同pH时水解液电导率随时间的变化曲线

Fig. 2 Relationship between conductivity of hydrolysate solution and time at different pH values

长,说明溶液水解较慢;当溶液 pH 为 8 时,虽然溶液水解很快,但是稳定的时间很短,电导率在很短时间内大幅减小,说明溶液缩合很快。当溶液 pH 为 2 时,电导率极大值与其他 pH 溶液相比最大,说明生成硅醇含量最大。电导率达到最大值所需要的时间较短,20 min 即可达到最大值,此时水解速率大于缩合速率,水解液的硅醇含量达到最大。进一步延长水解时间,电导率减小很慢,基本稳定,说明溶液缩合很慢;因此,选择在溶液 pH 为 2 的条件下,更有利于加快水解反应以及控制缩合反应的发生,保证体系中硅醇含量尽可能大。

### 3.4 水解液浓度的影响

为了研究不同硅烷偶联剂与溶剂的配比对溶液水解反应的影响,调节溶液硅烷偶联剂 KH-550 与溶剂的质量比为 1:120、1:140、1:160、1:180,在溶液 pH 为 2 条件下测试不同时间下的电导率,结果见图 3。可以看出,随着硅烷偶联剂 KH-550 浓度的减小,最大电导率减小,水解的稳定时间延长,原因是随着硅烷偶联剂 KH-550 用量的减少,水解产生的硅醇量减小,同时,硅醇缩合生成的硅氧烷的概率减小,电导率减小程度变小。当硅烷偶联剂 KH-550 与溶剂的质量比为 1:120 时,水解时间延长至 60 min,电导率达到最大值,进一步延长水解时间,电导率呈减小趋势,并且减小幅度较大,说明缩合量很大;当浓度减小到 KH-550 与溶剂质量比为 1:160 时,水解 20 min 后,电导率达到最大值,

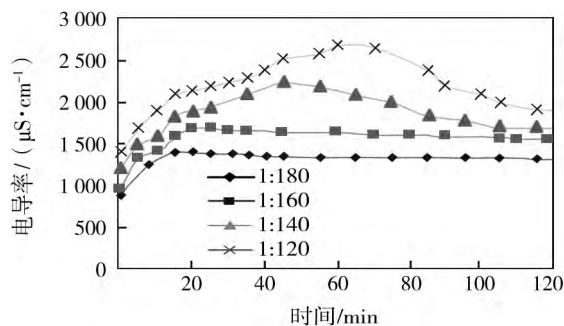


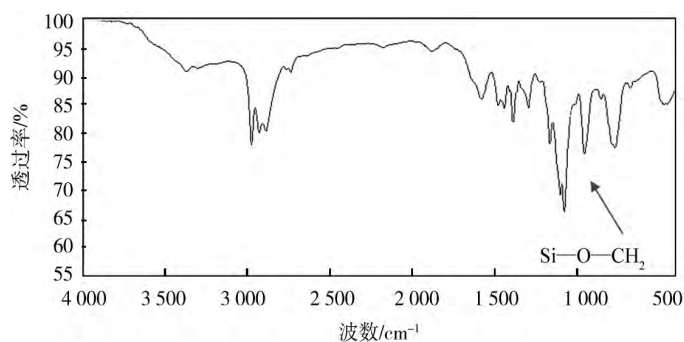
图 3 不同浓度的水解液电导率随时间变化曲线

Fig. 3 Relationship between conductivity of hydrolysate solution with different concentrations and time

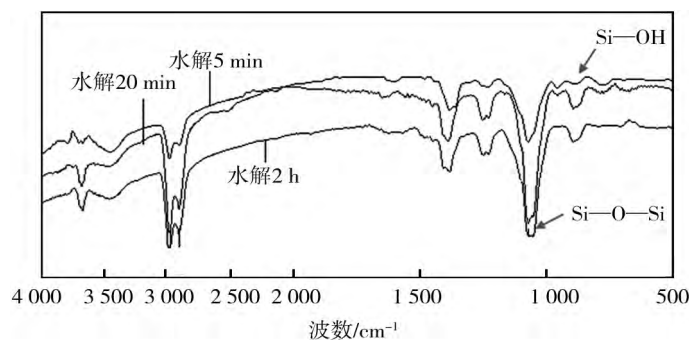
说明此时生成硅醇的量最大。继续延长水解时间至 2 h,体系的电导率变化很小,说明此时缩合量很小,体系处于稳定状态;当浓度进一步减小到 KH-550 与溶剂质量比为 1:180 时,水解 15 min 后,继续延长水解时间至 2 h,体系的电导率变化很小,说明缩合量很小,体系保持稳定。综合上述分析,在使用硅烷偶联剂 KH-550 改性纳米粒子时,综合考虑选取水解液配比为 KH-550 与溶剂的质量比为 1:160,水解时间为 20 min。该条件下,水解的稳定时间较长,生成的硅醇量较大。

### 3.5 红外光谱分析

为了验证水解时间对硅烷偶联剂 KH-550 水解程度的影响,测定在水解液 pH 为 2, KH-550 与溶剂质量比为 1:160 条件下不同水解时间的水解液红外光谱图,如图 4 所示。由图 4(a)可知,957  $\text{cm}^{-1}$  左右处为



(a) 水解前



(b) 水解后

图 4 硅烷偶联剂 KH-550 水解前、后的红外光谱

Fig. 4 IR spectra of silane coupling agent KH-550 before and after hydrolysis

Si—O—CH<sub>2</sub>—基团的特征峰;1 600 cm<sup>-1</sup>左右处为N—H基团的特征峰;1 073 cm<sup>-1</sup>处为Si—O—CH<sub>2</sub>—特征尖峰。由图4(b)可知,当水解5 min时,957 cm<sup>-1</sup>处的Si—O—CH<sub>2</sub>—特征峰减弱,开始出现波数约为893 cm<sup>-1</sup>的吸收峰,该处为Si—OH基团的特征峰,说明KH-550已开始发生水解反应,形成了硅醇,缩合反应还未发生。当水解时间延长至20 min时,957 cm<sup>-1</sup>处的Si—O—CH<sub>2</sub>—特征峰越来越弱,893 cm<sup>-1</sup>左右处的Si—OH吸收峰则逐渐增强,且出现1 073 cm<sup>-1</sup>处的不完全对称双峰,该峰为Si—O—Si特征峰,说明随着水解时间的延长,水解速度增大,生成的硅醇量越来越大,并开始产生缩合反应,产生Si—O—Si。水解时间延长至2 h后,957 cm<sup>-1</sup>处Si—O—CH<sub>2</sub>—的特征峰则完全消失,在1 070 cm<sup>-1</sup>处的Si—O—Si峰变化明显,由不完全对称双峰变为对称性较好的双峰,说明水解完全,缩合反应加快,脱水缩合形成的Si—O—Si量增大,但与水解20 min相比,893 cm<sup>-1</sup>左右处的Si—OH吸收峰相差不大,说明KH-550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。

红外光谱分析的结果表明,硅烷偶联剂KH-550在选定的乙醇与水的混合溶剂中不仅仅是一个溶解

过程,其水解反应明显有大量硅醇生成,且随着反应时间的延长,开始发生缩合反应,生成Si—O—Si。同时此结果也与电导率测试所得结果相符,说明电导率测试数据可以十分方便地在线监测硅烷偶联剂水解体系反应的程度。

#### 4 结论

通过测定硅烷偶联剂KH-550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,得到最佳的水解工艺条件如下:乙醇与去离子水溶液为溶剂,采用正水解方式,偶联剂KH-550、溶剂与水三者的质量比为1:144:16,水解液pH为2,水解时间为20 min。

#### 参考文献(References):

- [1] 廖俊,陈圣云,康宇峰,等.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] 张玉龙,高树理.纳米改性剂[M].北京:国防工业出版社,2004.
- [3] SUBRAMANIAN V, van OOIJ W J. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes[J]. Corrosion,1998,54(3):204-215.
- [4] 徐滨士.纳米表面工程[M].北京:化学工业出版社,2004.

### 浙江丰利省级新产品白炭黑粉碎机创新亮点多

日前,国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司研发的白炭黑粉碎机凭借其先进性、新颖性和适用性,以及创新性、技术含量高和市场前景好,成为2014年第一批浙江省新产品。

白炭黑是一种重要的无机化工原料,广泛应用于橡胶、造纸、塑料、涂料、医药、食品、农药、日用化工、电池、电子封装材料、新能源等行业领域,已成为化工行业最热门的产品之一。近年来,我国白炭黑产量出现高速增长,已发展成为全球最大的白炭黑生产国。随着国家对绿色轮胎产品节能环保要求的提高,特别是对汽车节油有较大影响的轮胎滚动阻力等质量技术指标要求的提高,轮胎中白炭黑的添加量必然会大幅增加,其代表着白炭黑的重要发展方向,但是,一般机械粉碎法加工白炭黑存在着工艺简单并易带入杂质,粉料特性难以控制,制备效率低且粒径分布较宽等诸多缺陷,为破解这一难题,浙江丰利在相关科研院所的指导下,采用独有的粉体技术,研制成功一款白炭黑粉碎机。

该机具有以下创新亮点:机体由一环形将其分为上、下两部分,下部分为进气室,上部分由分流环分隔成粉碎室和分级室;粉碎室由粉碎盘和衬套组成,它们将物料击碎成细粉后进入分级室,分级室由分级叶轮组成,能把细粉分成粒度达标和未达标两种规格,达标细粉经出料管吸出,由旋风集料器收集产品,未达标的细粉沿分流环内壁回落到粉碎室,继续粉碎,直到达标;采用立轴反射型粉碎原理,在粉碎室内设有分级装置,粉碎后的物料受气流作用,经分级装置而收集,分级装置取代通常粉碎机筛网,能同时完成微粉碎和微粉分选的两道加工工序,粉碎效率高;装有气流流量调节阀和分级叶轮无极调速器,不用停机即可调节产品的粒度,而且细粉能全部回收,不污染环境;具有冷却功能,粉碎时温升低,特别适用于加工热敏性和纤维性物料,产品粒度均匀;维修、操作和清理方便,生产能力大;采用新型进口窄V三角带传动,具有传动功率大、运转平稳、效率高等特点。

该机与我国目前所使用的白炭黑粉碎机相比,各项性能指标领先,适合加工多种白炭黑细度的物料,产品粒度均匀,能粉碎到7~30 μm,是当前性能好、效率高的节能型理想白炭黑微粉碎生产设备。目前,该机热销白炭黑主产区域福建、山东、江苏、浙江、湖南和江西等省市。

(吴红富)

浙江力普公司咨询热线:0575-8310588,883100888,83185888,83183618 <http://www.zjfengli.com>