

KH550 硅烷偶联剂的水解工艺研究

董金美^{1,2}, 李颖^{1,2}, 文静^{1,2}, 肖学英^{1,2}, 朱香兰⁴, 曼阳阳^{1,2,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016)

摘要:采用多参数测定仪在线检测 KH550 硅烷水解液的电导率和 pH 值, 对影响水解体系的溶剂类型、硅烷偶联剂与溶剂配比、水解溶液 pH 值及水解时间等工艺参数进行研究, 利用红外光谱对硅烷水解前后的分子结构进行表征。结果表明, KH550 适合在无水乙醇和去离子水的混合溶剂中水解, 水解后的硅烷膜中检测到 Si-OH 的特征峰。确定较佳水解工艺条件: KH550、去离子水、无水乙醇的体积比为 1:3:6, 水解液的 pH 值为 4, 水解时间为 5h。

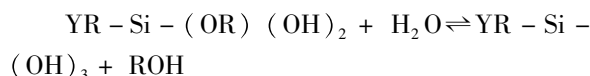
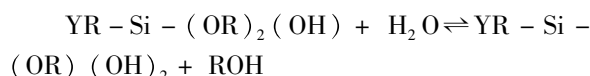
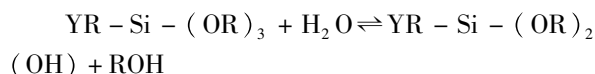
关键词: KH550 硅烷偶联剂; 水解工艺; 结构表征

中图分类号: TQ127.2

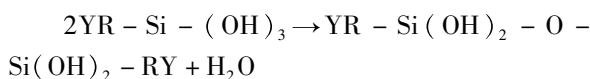
文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2020)03-0028-06

硅烷化处理技术是以有机硅烷为主要原料对金属材料进行表面处理的过程, 具有环保、成本低、适用面广、处理时间短、成膜过程快及处理件耐蚀性好等优点。在国外, 最早由美国辛辛那提大学 Van Ooi 于 20 世纪 90 年代初率先研究尝试, 已取得大量的研究成果和专利^[1-5]。其中应用最多的是烷氧基硅烷, 通式为 $Y-R-Si(OR)_3$, 其水解是一个逐级进行的化学平衡体系, 化学反应式如下^[6]:



水解生成的硅羟基极性较强, 能与金属表面的羟基反应形成氢键, 这是硅烷膜具有耐蚀性的关键, 但硅烷的水解是一个动态的可逆过程, 水解的同时易脱水缩合生成硅氧烷或聚硅氧烷, 即:



如何在控制缩合反应的前提下促进水解反应的发生是硅烷水解的关键, 因此要合理有效的控制硅烷的水解工艺条件。徐溢等^[7-8]对硅烷的水解机理、稳定性、添加剂等进行了探究, 研究发现水解放热、缩聚吸热, 水解程度通过在线监测电导率变化来判断, 增强溶液稳定性可以通过加入适当的丙三醇来实现; 王雪明等^[9-10]对硅烷水解工艺、在钢材表面的成膜工艺以及涂料的结合力等问题进行探索, 在浓度一定时, 水解时间对硅烷膜性能的影响大于水解液浓度; 张琳琳^[11]研究了 KH550 的水解工艺及各参数值对硅烷溶液稳定性及在铝合金表面成膜耐蚀性的影响, 得到的最佳水解参数值为 KH550: 乙醇: 去离子水 = 5: 35: 60, 水解 4h, pH 值 7; 张文梅^[12]研究了各水解工艺参数对 KH550 和 KH792 两种硅烷体系水解和稳定性的影响, 给出了两种硅烷的最佳工艺范围 KH550: 水: 乙醇 = 1: (1~3): (5~15), KH792: 水: 甲醇 = 1: (4~6): (8~15), 水解时间均为 2h 内, 最佳水解温度为 20~40℃, pH 值为 9~11。朱晓斐^[13]通过正交实验法确定了低碳钢表面制备的 γ -APS(KH550) 硅烷膜的

收稿日期: 2018-11-27; 修回日期: 2019-04-12

基金项目: 2015 年中科院西部青年学者 B 类项目; 青海省应用基础研究计划项目(2020-ZJ-746)

作者简介: 董金美(1981-), 女, 副研究员, 研究方向: 镁质胶凝材料, Email: dongda839@163.com。

通信作者: 肖学英(1964-), 男, 研究员, 研究方向: 盐湖卤水资源及氯氧镁水泥开发。Email: xiaoxy@isl.ac.cn。

最佳水解工艺条件为:硅烷体积分数为7%,水解温度为25℃,溶液pH=10,醇水比为30/65(V/V);刘佳等^[14]将KH550作为纳米粒子分散剂对其水解工艺进行了研究,得到的最佳水解工艺为:KH550、乙醇与水的质量比为1:144:16,水解液pH为2,水解时间为20 min。可见,已有较多文献涉及硅烷偶联剂水解工艺条件的研究,但由于硅烷偶联剂的用途不同,所得出的最佳水解工艺条件各不相同。

本实验通过在线监测KH550硅烷偶联剂水解液的电导率和pH值,研究影响KH550水解稳定性的因素。即溶剂类型、硅烷偶联剂与溶剂配比、水解溶液pH及水解时间的影响规律,从而得到最佳的水解工艺条件;并利用红外光谱对KH550硅烷水解前后溶液的分子结构进行表征。以上最佳水解工艺的确定为KH550硅烷偶联剂在钢筋表面制备耐腐蚀膜奠定基础。

1 实验

1.1 原料

KH550硅烷偶联剂,工业纯,其化学式为: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,化学名称为: γ -氨丙基三乙氧基硅烷,上海源叶生物科技有限公司;无水乙醇(EtOH)和冰乙酸,分析纯,天津市永达化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Q235钢片,天津钢材有限公司。

1.2 设备

SevenExcellence型多参数测试仪,梅特勒—托利多有限公司;Nexustm型傅立叶变换红外光谱仪,美国热电—尼高力公司;HJ-6B型恒温磁力搅拌器,金坛市医疗仪器厂;DHG-9093A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 硅烷水解工艺的确定

分别选取纯乙醇溶剂体系($V_{\text{KH550}}:V_{\text{EtOH}}=1:1,1:6,1:12,1:18$)、纯水溶剂体系($V_{\text{KH550}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1,1:3,1:6$)和混合溶剂体系($V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EtOH}}=1:1:6,1:1:12,1:1:18,1:3:6,1:3:12$ 和 $1:3:18$)为研究对象,每个配比条件下在线

检测8~10h的电导率和pH值的变化;选择电导率比较大且稳定的溶液,用10%氢氧化钠和40%乙酸调节其pH值,研究硅烷溶液电导率随pH值的变化规律,本实验选取pH值分别为4、6、7、8、9、10,根据溶液电导率的大小和变化规律确定得到较佳的水解工艺条件作为最终的水解溶液。

1.4 性能测试

采用多参数测试仪在线检测硅烷偶联剂水解溶液的电导率;采用傅立叶变换红外光谱仪对水解溶液进行红外吸收光谱分析。由于水解产物中有硅醇,溶剂中也含有大量的水和醇,为避免溶剂的干扰,在进行红外测试时采用涂膜烘干法制样,将硅烷溶液涂在准备好的Q235钢片上,在电热鼓风干燥箱中105℃烘干2h后送样。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的影响

1)醇解 由于硅烷偶联剂KH550属于乙氧基,所以选择无水乙醇作为醇解溶剂,通过改变KH550与EtOH的体积比制备成不同配比的硅烷溶液。图1是不同配比的硅烷溶液醇解时电导率的变化规律,测试过程中,KH550醇解溶液pH的变化范围为10.72~11.75。

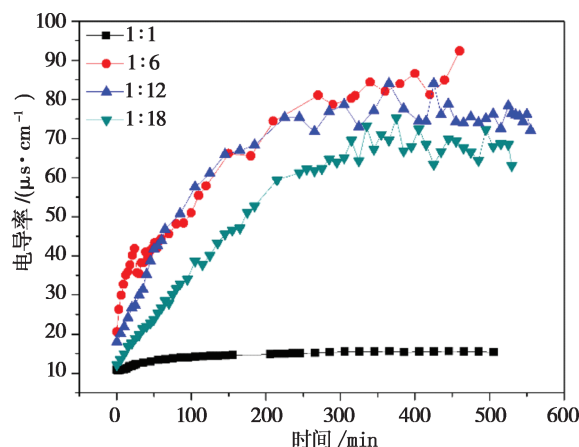


图1 KH550醇解时电导率的变化规律

Fig. 1 Change regulation of conductivity during alcoholysis of KH550

由图 1 可知,随着醇解溶剂含量的增多,硅烷醇解溶液的电导率先快速增大后逐渐减小,电导率在 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{EtOH}}$ 为 1:6 时达到最大值,整个过程中醇解液澄清透明,无浑浊现象。当 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{EtOH}}$ 从 1:1 增大到 1:6 时,水解溶液的最大电导率从 $15 \mu\text{S}/\text{cm}$ 快速增大到 $80 \mu\text{S}/\text{cm}$,再增加无水乙醇溶剂的量,水解溶液的电导率不增反降,这说明 KH550 硅烷只与乙醇中少量的水发生水解反应生成硅醇,乙醇并不参与 KH550 的水解,同时由于乙醇中大量羟基($-\text{OH}$)的存在会使水解反应逆向进行,阻碍硅醇的形成,所以 KH550 硅烷不宜采用单一醇解的方式。

2) 水解 以去离子水作为硅烷偶联剂 KH550 的水解溶剂,通过改变硅烷与去离子水的体积比制备成不同配比的硅烷溶液。图 2 是不同配比的硅烷溶液水解时电导率的变化规律,测试过程中, KH550 水解溶液 pH 的变化范围为 10.73 ~ 11.35。

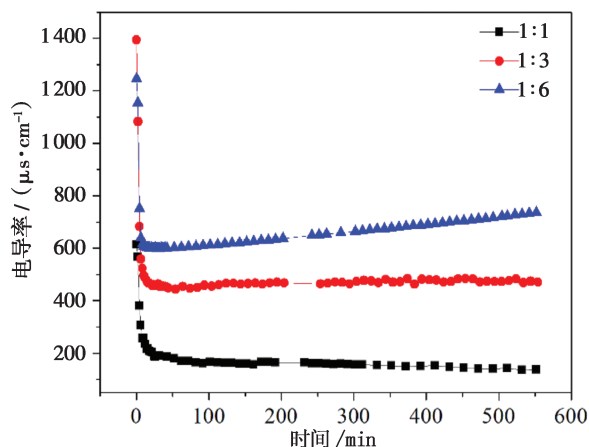


图 2 KH550 水解时电导率的变化规律

Fig. 2 Change regulation of conductivity during hydrolysis of KH550

由图 2 可知, KH550 在遇水的一瞬间电导率值迅速增大,并在短时间内迅速减小并逐渐趋于稳定;随着水解溶剂含量的增多, KH550 所达到的最大电导率逐渐增大,达到最大电导率所需的时间变短,说明 KH550 的水解是在短时间内完成的,在遇水的瞬间迅速水解产生大量的硅羟基单体,硅羟基又迅速发生缩合反应,生成具有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构的硅氧烷或聚硅氧烷,使溶液的电导率迅速降低。这主要是因为 KH550 是亲水性

硅烷,极易溶于水,在去离子水中能够迅速水解,但又由于 KH550 中含有的氨基属于强极性基团,会对硅氧烷基水解起自催化作用,导致生成的硅氧烷迅速发生缩合反应,所以从稳定性考虑, KH550 不宜用单一去离子水水解方式。

3) 混合溶剂水解 以去离子水和无水乙醇的混合溶剂作为硅烷偶联剂 KH550 的水解溶剂,通过改变混合溶剂的体积比制备成不同配比的 KH550 硅烷溶液。不同配比的硅烷溶液在混合溶剂中水解时的电导率变化规律见图 3,测试过程中溶液 pH 的变化范围在 11.06 ~ 11.82。

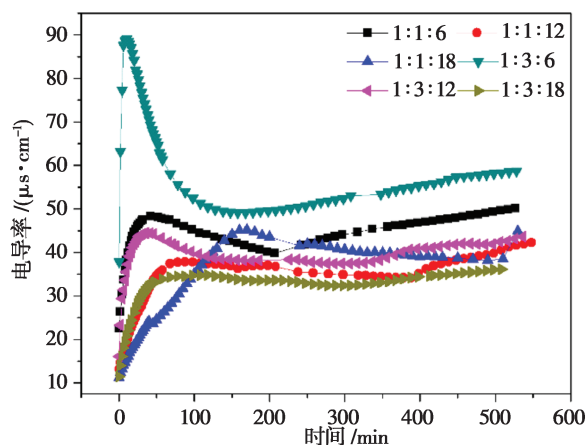


图 3 KH550 混合溶剂水解时电导率的变化规律

Fig. 3 Change regulation of conductivity during hydrolysis of KH550 in mixed solvent

由图 3 可知,采用去离子水和无水乙醇作为水解溶剂时, KH550 硅烷溶液的电导率变化规律介于去离子水和无水乙醇之间,虽然水解程度较去离子水低很多,但稳定性明显增强,水解溶液澄清,无浑浊现象;由硅烷溶液水解反应的平衡体系可知,去离子水可以促进水解反应,而无水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,因此也可采用乙醇和去离子水混合溶剂作为硅烷 KH550 的水解溶剂。

2.2 溶剂配比的影响

改变去离子水或无水乙醇的体积比,可导致 KH550 硅烷的浓度发生变化,从而影响硅烷溶液的电导率发生变化。如图 3 所示,固定 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 1:1 时,将无水乙醇的体积比从 6 增大到 18, KH550 硅烷溶液的电导率最大值变化不大,

均在 $43 \mu\text{s}/\text{cm} \sim 48 \mu\text{s}/\text{cm}$ 之间,但硅烷溶液电导率达到最大值的时间明显延长;固定 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 1:3 时,随着无水乙醇的含量的增多,KH550 硅烷溶液电导率的最大值明显减小,达到最大值达到时间延长,以上分析说明,无水乙醇的加入促使了化学反应向左进行,虽然减少了硅醇的生成量,但也有效的阻止了硅醇的缩合,提高了溶液的稳定性;同样固定 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{EtOH}}$ 为 1:6 时,将去离子水的体积比从 1 增大到 3 时,KH550 硅烷溶液电导率的最大值明显增大,从 $48 \mu\text{s}/\text{cm}$ 增大到 $90 \mu\text{s}/\text{cm}$,达到最大值的时间明显缩短,从 42 min 缩短到 10 min;固定 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{EtOH}}$ 为 1:12 和 1:18 时,将去离子水的体积比从 1 增大到 3,KH550 硅烷溶液电导率的最大值不再有大的变化,但达到最大值的时间均缩短,说明在无水乙醇含量较少时,增大去离子水的含量,可有效增大硅烷溶液的电导率值,但无水乙醇含量较多时,再增大去离子水的含量,对溶液的电导率值影响不大,但均会缩短溶液达到稳定的时间,影响溶液的稳定性。基于硅烷溶液的水解程度和稳定性考虑,本文选取 KH550 较佳的溶液配比为 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EtOH}}$ 为 1:3:6。

2.3 溶液 pH 值的影响

水解溶液 pH 值是控制硅烷水解和缩合的最重要因素,pH 值高,有助于水解,pH=7 时水解较慢,pH=4~5 缩合较慢。本文确定了 KH550 较佳的溶液配比为 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EtOH}}$ 为 1:3:6,在不调节溶液体系 pH 值的情况下,体系 pH 值为 11.5 左右,溶液的电导率最大值为 $90 \mu\text{s}/\text{cm}$;分别依次调节溶液的 pH 值到 10、9、8、7、6 和 4,溶液电导率的变化规律如图 4 所示。

由图 4 可见,硅烷溶液电导率的最大值随 pH 值的减小分别迅速增大到 $1400 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $3300 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $4000 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $3600 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $3800 \mu\text{s}/\text{cm}$ 和 $5600 \mu\text{s}/\text{cm}$,pH 值为 10 时,溶液在 150 min 左右之后趋于稳定,pH 值为 9、8 和 6 时,溶液在 350 min 左右之后趋于稳定,pH 值为 7 时,电导率随时间的延长在减小,溶液不稳定,pH 值为 4 时,溶液电导率在 180 min 内从 $5600 \mu\text{s}/\text{cm}$ 减小到 $5050 \mu\text{s}/\text{cm}$,在 300 min 左右逐渐稳定在 $5200 \mu\text{s}/\text{cm}$,可见 pH 对溶液的水解

和缩聚影响非常大,为了得到尽量多的硅醇,应选择电导率较大较稳定的溶液。

综合考虑硅烷溶液的电导率和稳定性,本实验选取 pH=4 为最佳 pH 值,最佳水解时间为 5 h。

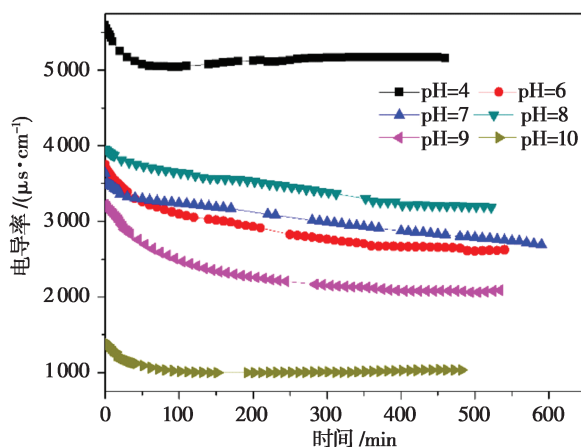


图4 不同 pH 值时 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EtOH}}=1:3:6$ 的溶液水解时电导率的变化规律

Fig. 4 Change regulation of conductivity during hydrolysis of $V_{\text{KH550}}:V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EtOH}}=1:3:6$ at different pH values

2.4 红外光谱表征

图 5 是硅烷偶联剂 KH550 的红外光谱图;图 6 和图 7 分别是硅烷偶联剂 KH550 在配比 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{EtOH}}=1:6$,水解时间为 300 min 和配比 $V_{\text{KH550}}:V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{EtOH}}=1:3:6$,水解时间为 120 min 的红外光谱图。

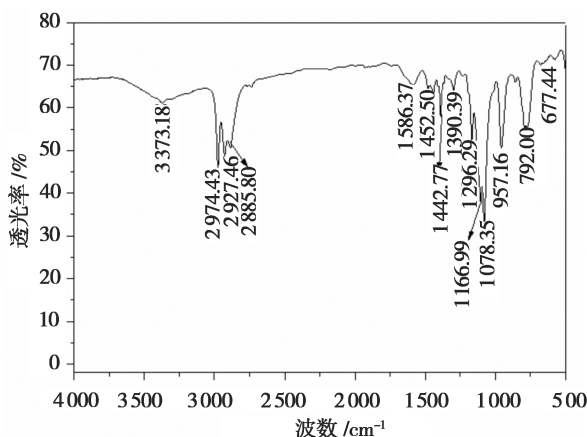


图5 KH550 的红外光谱

Fig. 5 IR spectra of KH550

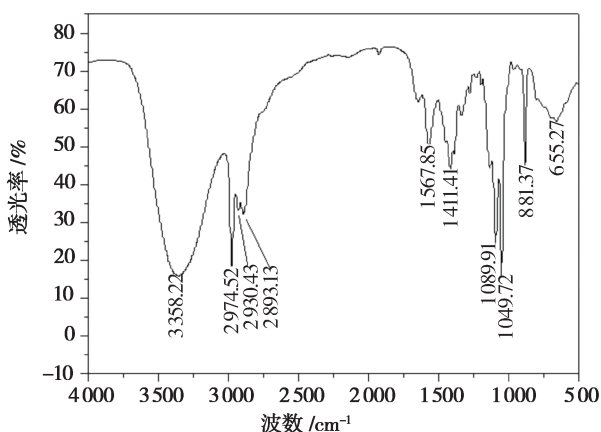


图 6 $V_{\text{KH550}} : V_{\text{EtOH}} = 1:6$, 水解 300 min 的红外光谱

Fig. 6 IR spectra of $V_{\text{KH550}} : V_{\text{EtOH}} = 1:6$, hydrolysis time at 300 min

将图 6 和图 7 与图 5 进行对比可知,水解后的硅烷偶联剂 KH550 中 $1\,442 \sim 1\,166\text{ cm}^{-1}$ 和 957.16 cm^{-1} 处的峰消失,在 $3\,358\text{ cm}^{-1}$ 附近出现一个新强吸收峰, 1049 cm^{-1} 附近的吸收峰也增强,表明氨基硅烷中存在 $\text{Si}-\text{OH}$, 说明 KH550 硅烷中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ 水解产生了 $\text{Si}-\text{OH}$; $2\,893 \sim 2\,974\text{ cm}^{-1}$ 处仍存在较强的烷氧基的吸收峰,说明 KH550 中仍有较多的烷氧基没有水解;在 881 cm^{-1} 处出现了硅氧烷基吸收峰,说明水解液中的硅醇少部分发生了缩合生成了硅氧烷; $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,567\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,411\text{ cm}^{-1}$ 处仍存在烷基吸收峰进一步说明体系中有较多的烷氧基未水解。对比图 6 和图 7 可见,随着混合溶剂中去离子水的加入, $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,567\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,411\text{ cm}^{-1}$ 处烷基吸收峰的强度变弱,说明去离子水的加入加快了 KH550 的水解反应速度,使更多的烷氧基水解生成了硅醇,此结果与多参数测试仪得到的结果相一致,同时说明采用多参数测试仪在线检测硅烷偶联剂的水解程度十分方便可靠。

3 结 论

选取硅烷偶联剂 KH550 在不同溶剂中进行水解,利用多参数测定仪在线检测 KH550 的电导率和 pH 值,根据溶液电导率的变化规律确定硅烷的水解程度,对影响水解体系稳定性的水解

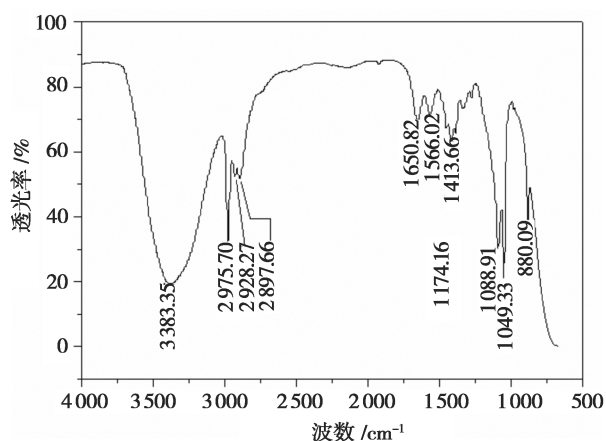


图 7 $V_{\text{KH550}} : V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{EtOH}} = 1:3:6$, 水解 120 min 的红外光谱

Fig. 7 IR spectra of $V_{\text{KH550}} : V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{EtOH}} = 1:3:6$, hydrolysis time at 120 min

(溶剂类型、溶剂配比、水解溶液 pH 以及水解时间等)工艺参数进行了研究,并利用红外光谱对硅烷水解前后溶液的分子结构进行了表征。结果表明:KH550 适合在无水乙醇和去离子水的混合溶剂中水解,水解后的硅烷膜中检测到 $\text{Si}-\text{OH}$ 的特征峰,确定的较佳水解工艺条件为 KH550、去离子水、无水乙醇的体积比为 $1:3:6$,水解液的 pH 值为 4,水解时间为 5 h。

参考文献:

- [1] Child T F, Van Ooij W J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion [J]. Trans IMF, 1999, 77(2): 64-70.
- [2] Van Ooij W J, Child T F. Protecting metals with silane coupling agents [J]. Chemtech, 1998, 28(2): 26-35.
- [3] Sundararajan G P, Van Ooij W J. Silane based pretreatments for automotive steels [J]. Surface Engineering, 2000, 16(4): 315-320.
- [4] Van Ooij W J. Metal pretreated with an aqueous solution containing a dissolved inorganic silicate or aluminate, organofunctional and a nonfunctional silane for enhance corrosion resistance [P]. US. 5,433,976; July 18, 1995.
- [5] Van Ooij W J. Metal substrate with enhanced corrosion resistance and improved paint adhesion [P]. US. 5,539,031; July 23, 1996.
- [6] 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.
- [7] 徐溢, 滕毅, 唐守渊, 等. 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.

- [8] 徐溢,唐守渊,滕毅,等. 金属表面处理用硅烷试剂的水解和缩聚[J]. 重庆大学学报,2002,25(10):72-74.
- [9] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 硅烷偶联剂在防腐涂层金属处理中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报,2005,23(1):146-150.
- [10] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 金属表面制备 KH560 硅烷膜涂层的新工艺研究[J]. 中国表面工程,2004(6):27-31.
- [11] 张琳琳. 铝合金硅烷化处理工艺及其涂装配套性研究[D]. 济南:山东建筑大学,2015.
- [12] 张文梅. 硅烷化处理剂的制备及在金属表面预处理中的应用研究[D]. 沈阳:东北大学,2012.
- [13] 朱晓斐. 低碳钢表面硅烷膜制备及防腐性能研究[D]. 长春:长春工业大学,2016.
- [14] 刘佳,姚光晔. 硅烷偶联剂的水解工艺研究[J]. 中国粉体技术,2014,4(20):60-63.

Research on Hydrolysis Process of KH550 Silane Coupling Agent

DONG Jin-mei^{1,2}, LI Ying^{1,2}, WEN Jing^{1,2}, XIAO Xue-ying^{1,2},
ZHU Xiang-lan⁴, MAN Yang-yang^{1,2,3}

- (1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China;
3. University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100049, China;
4. College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining, 810016, China)

Abstract: Conductivity and pH value of KH550 silane coupling agent were measured on-line by multi-parameter analyzer. The technological parameters influencing the hydrolysis system, such as the type of solvent, the ratio of silane coupling agent to solvent, the pH value of hydrolysis solution and hydrolysis time were studied. The molecular structure of silane before and after hydrolysis was characterized by infrared spectroscopy. The results showed that KH550 was suitable for hydrolysis in the mixed solvent of anhydrous ethanol and deionized water. The characteristic peaks of Si-OH were detected in the hydrolyzed silane membrane. The optimum hydrolysis process were determined as follows: the volume ratio of KH550, deionized water and anhydrous ethanol was 1:3:6, the pH value was 4, and the hydrolysis time was 5 hours.

Key words: KH550 silane coupling agent; Hydrolysis process; Structural characterization