

氨基硅烷偶联剂

李瑞琦

(哈尔滨化工研究所, 黑龙江 哈尔滨 150020)

摘 要: 介绍了氨基硅烷偶联剂的种类、物性、合成、用途及使用工艺, 重点概述了氨基硅烷偶联剂的合成原理及具体实验方法。

关 键 词: 氨基硅烷; 偶联剂; 合成

中图分类号: TQ 264.16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0935(2002)04-0158-03

1 前 言

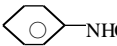
硅烷偶联剂最早是作为玻璃纤维增强塑料中玻璃纤维的处理剂而开发的, 自 20 世纪中期开发至今, 品种相当繁多, 仅已知结构的硅烷偶联剂就有百余种之多, 成为近年来发展较快的一类有机硅产品。氨基硅烷偶联剂由美国 UCC 公司于 1955 年首次提出, 而后陆续衍生出一系列改性氨基硅烷偶联剂, 由于其独特性能现已被广泛应用于国民经济的各个部门, 成为硅烷偶联剂种类中

越来越重要的一类产品。本文将着重介绍氨基硅烷偶联剂的种类、合成、用途及应用工艺。

2 氨基硅烷偶联剂种类及物理性能

氨基硅烷偶联剂是最常用的硅烷偶联剂之一, 据其氨基含有数量可分为单氨基、双氨基、三氨基以及多氨基。氨基硅烷类偶联剂属于通用型, 几乎能与各种树脂起偶联作用, 但聚酯树脂例外。常用的氨基硅烷偶联剂的物性数据见表 1。

表 1 氨基硅烷偶联剂的种类及物理性能

化学名称	分子式	商品牌号	d^{25}_4	n^{25}_D	TB/
- 氨丙基三乙氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	A - 1100、 KH - 550	0.946	1.423	217
- 氨丙基三甲氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	A - 1110	1.014	1.420	210
N - (氨乙基) - 氨丙基三甲氧基硅烷	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	A - 1120、 KBM - 603	1.030	1.448	259
N - (氨乙基) - 氨丙基甲基二甲氧基硅烷	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$	KBM - 602	—	1.448	(91 ~ 94) / 0.1 kPa
N - (氨乙基) - 氨丙基三乙氧基硅烷	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	—	1.437	156/2kPa	
N - (氨乙基) - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2$	—	1.446	(117 ~ 118) / 0.5 kPa	
苯氨基甲基三乙氧基硅烷	 $NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$	南大 - 42	1.021 ~ 1.023 ⁽¹⁾	1.486 ~ 1.489 ⁽¹⁾	(135 ~ 150) / 0.67 kPa ⁽¹⁾
苯氨基甲基三甲氧基硅烷	$NHCH_2Si(OCH_3)_3$	南大 - 73	1.060 ~ 1.063 ⁽¹⁾	1.506 ~ 1.509 ⁽¹⁾	(135 ~ 147) / 1.1 kPa ⁽¹⁾
氨乙基氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷	$H_2N(CH_2CH_2NH)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	A - 1130	1.030	—	—
多氨基烷基三烷氧基硅烷 (在异丙醇中)		Y - 5691			

注: (1) 20 所测数据。

收稿日期: 2002-01-30
作者简介: 李瑞琦(1970 -), 女, 工程师。

3 氨基硅烷偶联剂的合成

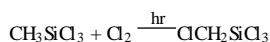
氨基硅烷偶联剂的合成大致需要经过 3 个过程: (1) 氯烷基氯化硅烷的合成; (2) 醇解反应; (3) 胺化反应。下面将就反应原理、反应过程作以详细介绍。

3.1 氯烷基氯化硅烷的合成

一般因取代基团位置不同而采取两种合成路径: 氯化法用以制取 —R—Si— 官能团硅烷偶联剂, 而硅氢加成反应用以制备 —R—Si— 官能团硅烷偶联剂。

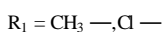
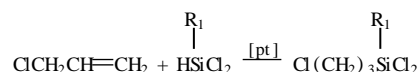
3.1.1 氯化反应

以甲基三氯硅烷的合成为例, 反应式为:



具体实验方法^[1]: 在装有温度计、分馏柱的三口烧瓶中加入一定量的甲基三氯硅烷和少量催化剂, 加热使之气化, 向三口烧瓶中通入干燥氯气, 用日光灯或紫外光灯照射。反应过程中底温逐渐升高, 直至产物沸点; 顶温保持在原料沸点附近。反应结束后, 分馏, 取 112~120 馏分, 产率约 70%。

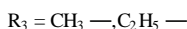
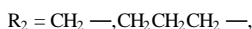
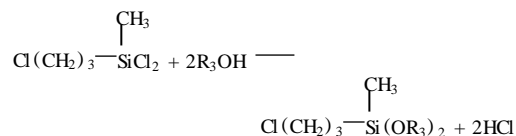
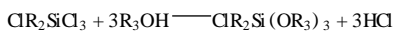
3.1.2 硅氢加成反应



当取代基在 —R— 位时, 即官能团与硅原子相隔 3 个碳原子, 官能团对硅原子的影响很小, 所以这种结构的有机硅化合物是稳定的。

具体实验方法^[2]: 在装有回流冷凝器恒压滴液漏斗、温度计的三颈烧瓶中放入溶剂和催化剂。用磁力搅拌器搅拌, 以油浴加热, 用控温仪控制温度在 150 左右。当瓶中液温上升到 80~95 时, 从冷凝器上的恒压漏斗中滴入含氯硅烷和烯丙基氯的混合液, 滴加速度控制在使烧瓶中液温维持在 85 左右, 约 6~8 h 滴完。然后回流直至几乎无回流液滴为止, 产率约 40%~60%。

3.2 醇解反应^[3]

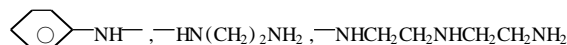
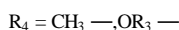
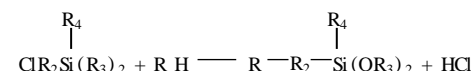


醇解反应可分为甲醇解和乙醇解两种。甲醇解反应较乙醇解投料方式、反应过程都略复杂, 收率也偏低。

甲醇解: 在装有直形冷凝器(内填有瓷环)、两个恒压漏斗和温度计的四口瓶中, 加入一定量的石油醚(60~90), 然后在搅拌下, 加热反应器。当石油醚回流时, 从两个恒压漏斗中分别滴入甲醇和氯硅烷, 不断搅拌维持正常回流。滴完后再回流约 1 h, 反应产率约 80% 左右。

乙醇解: 在装有直形冷凝器(内填有瓷环) - 恒压漏斗、温度计和 N_2 插底管的四口烧瓶中, 投入一定量的氯硅烷, 加热至一定温度, 再滴加乙醇, 鼓泡赶酸, 滴完后保持正常回流, 测定氯含量判定反应终点, 产率在 90% 以上。

3.3 胺化反应



单氨基: 单氨基硅烷偶联剂的胺化反应比较困难, 且副反应较多。中科院化学所^[4]合成 $(\text{EtO})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ 的工艺条件为: 在压力釜中, 加入一定量的 $(\text{EtO})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{Cl}$ 和液 NH_3 , 使釜升温, 100 下反应 12 h, 釜压高达 6.2 MPa。分馏后得产品, 收率约 43%。合成 $\text{PhNHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OEt})_3$ 时, 加入过量的 PhNH_2 以抑制付反应, 可得到 78% 的目的产物。

双氨基^[5]: 在装有冷凝管、恒压漏斗、温度计的三口瓶中放入乙二胺, 加热回流。从漏斗中滴入氯烷基甲(乙)氧基硅烷, 回流反应 5 h, 冷却蒸除过量乙二胺。

三氨基^[6]: 在装有冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中, 放入一定量二乙烯三胺, 搅拌下加入氯烷基甲(乙)氧基硅烷, 在 200~220 加热回流 5.5 h, 冷却、过滤, 滤液减压蒸馏。

4 氨基硅烷偶联剂的应用

氨基硅烷偶联剂具有催化性, 能在酚醛、脲醛、三聚氰胺甲醛的聚合中作催化剂, 也可作为环氧和聚氨酯树脂的固化剂, 属于通用型, 其应用十

分广泛,大致可归纳为以下几方面。

4.1 用于玻璃纤维的表面处理^[7]

氨基硅烷能改善玻璃纤维和树脂的粘接性能,大大提高玻璃纤维增强复合材料的强度、电气、耐水、耐候等性能;即使在湿态,也能显著提高复合材料的机械性能。

4.2 用于处理无机填料填充塑料

可预先对填料进行表面处理,也可直接加入树脂中。能改善填料在树脂中的分散性及粘接力,改善工艺性能和提高填充塑料(包括橡胶)的机械、电气和耐候等性能。

4.3 用作密封剂、胶粘剂和涂料的增粘剂

能提高密封剂、粘接剂和涂料的粘接强度、耐水、耐高温、耐气候等性能。

4.4 用作纺织助剂

与有机硅乳液并用,可提高毛纺织物的服用性能,使织物具有柔软、丰满、回弹性好、防皱挺刮、防水抗静电、耐洗、穿着舒适等优点。

4.5 用于生化、环保方面

氨基硅烷是制备硅树脂固相酶载体的重要原料。并可使固化酶附着到玻璃基材表面。经固相化的酶不溶于水,未失活的固相酶经过滤后还可继续使用,不仅提高了生物酶的利用率,还能避免造成污染和浪费。

5 氨基硅烷偶联剂的应用工艺

氨基硅烷偶联剂的应用工艺主要有表面处理

法和整体掺混法两种。

表面处理法需将氨基硅烷偶联剂配成稀溶液,以利其与被处理表面进行充分接触;常用溶剂有醇类,如乙醇和异丙醇。配好处理液后,可通过浸渍、喷雾或刷涂等方法处理。一般说,块状料、粒状料及玻璃纤维等多用浸渍法处理;粉末料多采用喷雾法处理;基体表面需要整体涂层的,则采用刷涂法处理。

整体掺混法是在填料加入前,将氨基硅烷偶联剂原液混入树脂或聚合物内。掺混法的作用过程是偶联剂先从树脂迁移到纤维或填料表面,并进而与填料表面作用。因此,须放置一段时间,以完成迁移过程,而后再进行固化。在复合材料配方中,当使用与填料表面相容性好、且摩尔质量较低的添加剂时,要特别注意投料顺序,即先加入硅烷偶联剂,再加入添加剂,方可获得较佳效果。

参 考 文 献

- [1] Kiesz D H, Stone A G F. J. Chem. Soc., 1957:1433
- [2] Noll, et al. J Am Chem Sci, 1951,73(3867):11
- [3] Christ Tamborski, Howard W P. J Org Chem, 1952:1400
- [4] 幸松民等. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:247
- [5] 李国威等. 有机硅材料及应用, 1998,12(4):9
- [6] 史保川等. 有机硅材料及应用, 1999,18(4):5
- [7] 吴森纪著. 有机硅应用[M]. 成都:电子科技大学出版社, 2000:147

Aminosilane Coupling Agents

LI Rui-qi

(Harbin Research Institute of Chemical Technology, Harbin 150020, China)

Abstract: The kinds, physical properties, synthesis, application fields and methods of aminosilane coupling agents were introduced in this paper, and the principle of synthesis and experimental methods for aminosilane were discussed.

Key words: Aminosilane; Coupling agents; Synthesis

有机硅改性丙烯酸酯涂料印花胶粘剂

湖北大学的丁正学等采用低含氢聚甲基硅氧烷与丙烯酸酯类单体通过种子乳液聚合法制成了有机硅改性丙烯酸酯涂料印花胶粘剂,该胶粘剂的干、湿摩牢度、刷洗牢度比纯丙烯酸酯涂料提高一级,印花后的织物手感柔滑,给色量高,从而较好地解决了牢度与手感的矛盾。