

不同硅烷偶联剂对硅溶胶改性反应及性能影响

游胜勇¹ 戴润英^{2*} 董晓娜¹ 李 玲¹ 陈衍华¹ 张灵通¹

(1.江西省科学院应用化学研究所,南昌 330096;2.江西农业大学,南昌 330045)

摘 要 分别以 4 种硅烷为改性剂,对碱性硅溶胶进行疏水改性,并考察温度、反应时间和配比对其改性效果的影响。采用傅里叶红外光谱仪、差示扫描量热仪及接触角测试仪等测试手段对疏水膜进行了性能分析。结果表明:当硅溶胶和硅烷质量比为 4:1~5:1,在 60℃反应 4h,其转化率和成膜效果最好,疏水性和耐热性得到提高;改性硅烷中烷烃链越长,其疏水性能越好,耐热性下降。

关键词 硅溶胶,硅烷偶联剂,疏水膜,耐热性

Influence of different silane coupling agent on the modification and property of silica sol

You Shengyong¹ Dai Runying² Dong Xiaona¹ Li Ling¹ Chen Yanhua¹ Zhang Lingtong¹

(1.Institute of Applied Chemistry,Jiangxi Academy of Sciences,Nanchang 330096;
2.College of Science,Jiangxi Agricultural University,Nanchang 330045)

Abstract Hydrophobic modification of alkaline silica sol was carried out by using four kinds of silane as modifier.The modified effect of different reaction time and ratio at different temperature were studied.The membrane's structure and properties were analyzed and characterized by FT-IR,DSC and contact angle tester.The results showed that,the conversion rate and film forming effect were the best when the mass ratio of silica sol and silane was 4:1~5:1,the reaction was 4 hours at 60℃.The hydrophobicity and heat resistance had been improved.For modified silane,the longer the alkane chain was,the better the hydrophobic property was and the lower of heat resistance was.

Key words silica sol,silane coupling agent,hydrophobic film,heat resistance

硅溶胶是纳米级 SiO₂ 颗粒在水中或者溶剂中发生扩散形成的胶体溶液,具有较大的比表面积、出色的粘结性、较强的亲水憎油性和良好的吸附性、耐热性、分散性等特点,在精铸造业、造纸工业和涂料等领域都有较好的应用^[1-4]。但纯硅溶胶形成的膜存在刚性大、易龟裂等缺点^[5],并且由于纳米 SiO₂ 表层存在大量羟基,易于凝聚,导致 SiO₂ 粒子在聚合物中分散性较差,呈现界面粘结状态^[6],因此硅溶胶的改性研究引起了广大科研工作者的兴趣,尤其采用有机硅改性硅溶胶是近年来研究的热点^[7-8]。

本研究采用不同硅烷(甲基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、N-辛基三乙氧基硅烷和 N-十二烷基三乙氧基硅烷)对工业级硅溶胶进行改性,考察不同碳链的硅烷对改性硅溶胶性能的影响,采用傅

里叶红外光谱仪、差示扫描量热仪及接触角测试仪等测试方法对疏水膜进行性能分析,为应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅溶胶(工业级),山东优索化工科技有限公司;甲基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、N-辛基三乙氧基硅烷、N-十二烷基三乙氧基硅烷,均为工业级,国药集团化学试剂有限公司;盐酸(分析纯),上海试剂四厂昆山分厂;无水乙醇(分析纯),天津市红岩化学试剂厂;甲苯(分析纯),上海试剂四厂昆山分厂;乙二醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙二醇丁醚(分析纯),无锡市亚泰联合化工有限公

基金项目:江西省发明专利产业化示范类项目(20171BEM26002);江西省教育厅科技计划项目(GJJ150405);江西省科学院杰出青年基金(2016-JCQN-02 和 2017-JCQN-07)

作者简介:游胜勇(1981-),男,硕士研究生,主要研究方向为有机硅新材料加工与应用。

联系人:戴润英。

司;去离子水,自制。

集热式磁力搅拌器(DF101S型),河南予华仪器有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ型),郑州博科仪器设备有限公司;分析天平,上海轩澄仪器有限公司;傅里叶红外光谱检测仪(FT-IR,7600型),天津港东科技有限公司;差示扫描量热仪(DSC,SⅡ DSC7020型),日本日立仪器公司;接触角测试仪(SL200D型),美国科诺公司。

1.2 不同硅烷改性硅溶胶的制备

取适量碱性硅溶胶加入带有回流装置的反应瓶中,加入盐酸调节 pH=4~5 之间,得到符合要求的酸性硅溶胶。向反应瓶中滴加长链硅烷,搅拌加热,控制 1~2h 滴完,在 80℃ 下回流 2~6h,降至室温,加入适量甲苯进行分水回流,再减压蒸馏后,加入醇类溶剂,得到硅溶胶醇溶液。硅溶胶是一种纳米粒子 SiO_2 的水分散液,其分散稳定性是由纳米粒子的电荷彼此作用和表面活性剂、酸或碱给予的空间位阻保护作用等决定的。纳米 SiO_2 和硅烷偶联剂有较强的亲和性,硅烷在酸性催化剂存在下水解生成硅醇,硅醇的 1 个羟基可以和硅溶胶表面的羟基进行缩合,从而把烃基基团接到硅溶胶表面,并且进一步在 SiO_2 胶粒表面进行缩聚,形成密集集膜。

1.3 膜的制备

用稀盐酸浸润玻璃板,超声清洗 10min,在 200℃ 下烘干。在处理好的玻璃板上用浸渍提拉法和自流法涂膜,室温干燥后,在马弗炉内 200℃ 下保温 60min,取出冷却至室温。

1.4 测试与表征

将 200℃ 固化 1h 后的长链硅烷改性硅溶胶磨成粉末,并与 KBr 粉末混合后压制成片,用 FT-IR 进行分析,扫描范围 4000~400 cm^{-1} ;采用 DSC 对样品进行分析,空气气氛,25~500℃,升降温速率 10℃/min;将改性硅溶胶涂在钢板上,200℃ 固化 1h 后,按 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》标准方法测试涂膜附着力;采用接触角测试仪测定涂膜的水接触角。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

取一定量的未改性硅溶胶和 *N*-辛基三乙氧基硅烷改性硅溶胶,在 160℃ 下干燥 6h,研磨成粉末状,用无水乙醇在超声波中清洗 0.5h,然后过滤抽干,重复同样步骤 3 次,去除表面附着的有机硅单体

及低聚物等物质后烘干进行 FT-IR 表征。

图 1 为 *N*-辛基三乙氧基硅烷改性硅溶胶和未改性硅溶胶的 FT-IR 谱图。由图可知,3500~3100 cm^{-1} 处出现了较宽的 O—H 键伸缩振动吸收峰;1700~1500 cm^{-1} 处出现了 C—H 键弯曲振动吸收峰,1000~1200 cm^{-1} 处出现了 Si—O—Si 特征吸收峰。由图还可知,改性硅溶胶在 2900 cm^{-1} 附近出现的—CH₃ 和—CH₂ 伸缩振动吸收峰强于未改性硅溶胶;而未改性硅溶胶在 1700~1500 cm^{-1} 处出现了 C—H 键的弯曲振动吸收峰也强于改性硅溶胶,这表明硅溶胶改性反应确实发生了。

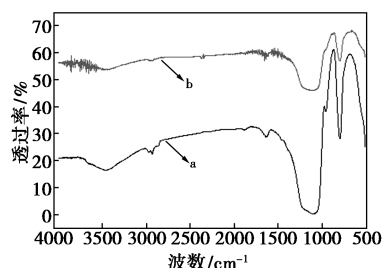


图 1 *N*-辛基三乙氧基硅烷改性硅溶胶(a)和未改性硅溶胶(b)的 FT-IR 谱图

2.2 DSC 分析

不同硅烷偶联剂改性硅溶胶的 DSC 曲线见图 2。由图可知,未改性硅溶胶在 50℃ 前处于吸热状态;*N*-辛基三乙氧基硅烷改性硅溶胶和 *N*-十二烷基三甲氧基硅烷改性硅溶胶大概在 150℃ 前处于吸热状态,丙基三乙氧基硅烷改性硅溶胶大概在 250℃ 前处于吸热状态,甲基三乙氧基硅烷改性硅溶胶在 270℃ 处于吸热状态。吸热状态说明出现熔融和晶型转变,放热状态说明发生分解,证明出现 Si—O—Si 键的断裂、重排等化学反应,这可能是由于改性后的硅溶胶表面的硅甲基被氧化成硅羟基而放出大量热形成的。因此,说明改性后的硅溶胶有良好的热稳定性。

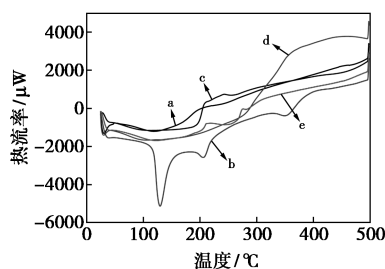


图 2 不同硅烷偶联剂改性硅溶胶的 DSC 曲线图
(a:未改性硅溶胶;b:*N*-辛基三乙氧基硅烷改性硅溶胶;
c:甲基三乙氧基硅烷改性硅溶胶;d:丙基三乙氧基硅烷改性
硅溶胶;e:*N*-十二烷基三乙氧基硅烷改性硅溶胶)

2.3 反应条件对改性效果的影响

2.3.1 温度和时间

温度对硅溶胶改性具有很大的影响。温度过高容易产生凝胶;温度过低,反应时间会大大延长且难以成胶或黏度较低胶体状态较差。同样,反应时间长会产生凝胶,反应时间短则成胶不充分,转化率低,不能形成高质量的改性硅溶胶。因此,本实验以 *N*-辛基三乙氧基硅烷为改性剂,固定改性剂质量,考察了温度和时间对改性效果的影响,结果分别见表 1 和表 2。

表 1 温度对改性硅溶胶的影响

序号	温度/℃	转化率/%	外观	固化效果	膜性能
1	30	42.2	胶体	表面有裂纹	—
2	40	48.8	胶体	表面平整	附着力 I 级
3	50	52.4	胶体	表面平整	附着力 I 级
4	60	65.8	胶体	表面平整	附着力 I 级
5	70	66.6	凝胶	—	—

表 2 反应时间对改性硅溶胶的影响

序号	时间/h	转化率/%	外观	固化效果	膜性能
1	2	48.9	胶体	表面平整	附着力 I 级
2	3	56.3	胶体	表面平整	附着力 I 级
3	4	65.7	胶体	表面平整	附着力 I 级
4	5	68.1	凝胶	表面平整	—

由表可知,温度越高,转化率越高,反应时间越长,转化率也越高。但是当温度为 70℃ 后,产生凝胶现象,当反应时间延长至 5h 后,也产生凝胶。这主要是由于温度升高后,水解生产的硅醇能进行自缩聚反应,分子量增加太快,不易分散而产生凝胶;延长时间,硅醇进一步反应的可能性增加,分子量增大,体系的黏度增加,导致凝胶产生。因此,综合考虑转化率和成膜情况等因素,本实验反应条件为 60℃ 反应 4h,效果最佳。

2.3.2 配比

改性剂含量的多少直接影响改性后成膜的性能,本实验以 *N*-辛基三乙氧基硅烷为改性剂,在 60℃ 反应 4h,改性实验中硅溶胶与硅烷的质量比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1 和 6:1,结果见表 3。

由表可知,硅溶胶与硅烷的质量比为 1:1~6:1 时,都能得到胶体,转化率呈降低趋势。当硅溶胶与硅烷的质量比为 6:1 时,转化率为 54.1%,固化后的膜表面有裂纹,这可能是由于改性剂量少,固化后的

表 3 配比对改性硅溶胶的影响

序号	配比	转化率/%	外观	固化效果	膜性能
1	1:1	76.2	胶体	边缘收缩	附着力 I 级
2	2:1	70.8	胶体	边缘收缩	附着力 I 级
3	3:1	68.4	胶体	表面平整	附着力 I 级
4	4:1	65.8	胶体	表面平整	附着力 I 级
5	5:1	65.7	胶体	表面平整	附着力 I 级
6	6:1	54.1	胶体	表面有裂纹	附着力 I 级

膜刚性较大、脆性强,容易造成开裂现象;当硅溶胶与硅烷的质量比为 1:1 和 2:1 时,转化率高,但固化后的膜边缘会有收缩现象,这主要是由于硅烷含量增大,水性后的产物易形成低分子聚合物,在固化过程中低分子易逃逸,使得膜收缩。综合考虑,选择原料质量比为 4:1~5:1,开展实验研究。

2.4 改性硅溶胶涂膜的疏水性分析

采用接触角测试仪检测蒸馏水滴在经不同硅烷偶联剂改性硅溶胶涂膜后的玻片表面接触角,结果见表 4。

表 4 改性硅溶胶涂膜后玻璃表面水接触角

序号	硅烷改性硅溶胶	接触角/(°)
1	未改性	74.85
2	甲基三乙氧基硅烷改性硅溶胶	85.95
3	丙基三乙氧基硅烷改性硅溶胶	97.30
4	<i>N</i> -辛基三乙氧基硅烷改性硅溶胶	116.86
5	<i>N</i> -十二烷基三乙氧基硅烷改性硅溶胶	128.06

由表可知,未改性硅溶胶其接触角为 74.85°,改性后的接触角变成 85.95~128.06°,改性后水滴的接触角都明显增大,说明改性硅溶胶涂膜的疏水性得到明显提高。甲基三乙氧基硅烷改性硅溶胶的接触角为 85.95°、丙基三乙氧基硅烷改性硅溶胶为 97.30°、*N*-辛基三乙氧基硅烷改性硅溶胶为 116.86°,*N*-十二烷基三乙氧基硅烷改性硅溶胶为 128.06°。随着硅烷链长的增加,涂膜上蒸馏水滴的接触角增大,*N*-十二烷基三乙氧基硅烷改性的硅溶胶,蒸馏水滴在涂膜表面呈球形,说明该涂膜的疏水效果最好。这可能是由于硅溶胶中引入了烷基硅烷,减少了羟基基团,二者协同作用导致疏水性增强;如果增长烷基基团的链长,其位阻空间增加,进一步提高了其憎水效果。此外,由于硅溶胶中残余的羟基和改性后水解出来的羟基,使得改性硅溶胶

(下转第 193 页)