

硅烷偶联剂

——原理、合成与应用

SiR_3

张先亮 唐红定 廖俊 编著

HSiR



SiR_3

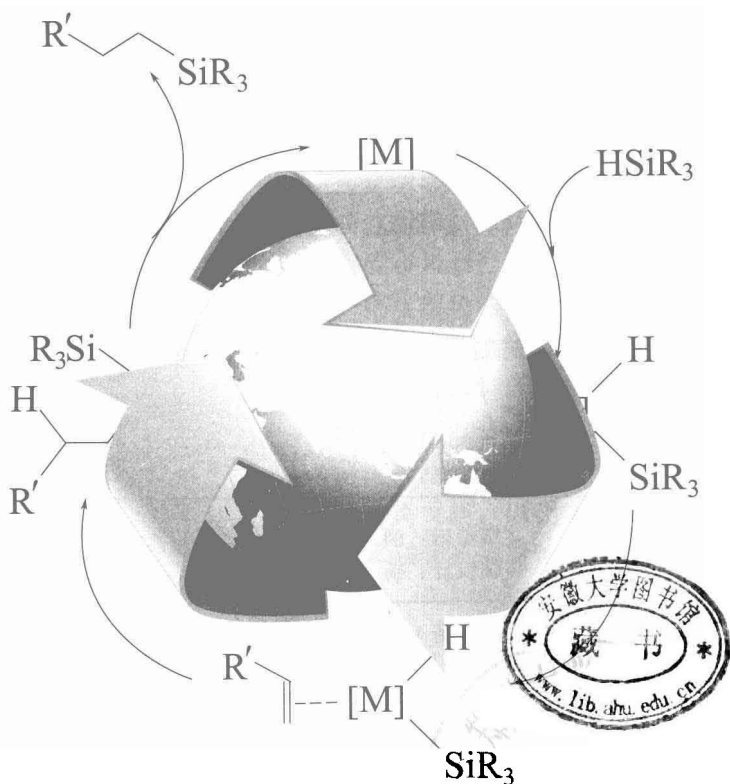


化学工业出版社

硅烷偶联剂

——原理、合成与应用

张先亮 唐红定 廖俊 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了硅烷偶联剂的原理、合成与应用的相关知识，具体内容包括：硅烷偶联剂基础知识，合成硅烷偶联剂的基础原料，硅氢化反应，氯代烷基氯硅烷，3-氯丙基烷氧基硅烷，具有硅官能团的氰羟基硅烷化合物，氨（胺）烷基硅烷偶联剂，烯烷基硅烷偶联剂，甲基丙烯酰氧烷基硅烷偶联剂，硅烷偶联剂的其他重要品种，硅烷偶联剂用于有机聚合物复合材料中的原理，硅烷偶联剂在有机聚合物复合材料中的应用，硅烷偶联剂用于聚合物改性和功能材料的制备，硅烷偶联剂用于金属表面处理。

本书可供从事硅烷偶联剂研究、生产和拓展应用领域的工程技术人员和管理人员使用，也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

硅烷偶联剂——原理、合成与应用/张先亮，唐红定，
廖俊编著. —北京：化学工业出版社，2011.11
ISBN 978-7-122-12400-5

I. 硅… II. ①张…②唐…③廖… III. 硅烷-偶联剂-
研究 IV. TQ264.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 195600 号

责任编辑：仇志刚
责任校对：吴静

文字编辑：颜克俭
装帧设计：杨北

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张27½ 字数567千字 2012年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：78.00 元

版权所有 违者必究

前 言

硅烷偶联剂是有机硅化学中极具特色的一类化合物，它既含有能与有机聚合物反应的碳官能团，又具易水解和缩聚的特点，还能形成与无机物料表面化学键合的硅官能团。因此，有机-无机物质通过它可以分别化学键合偶联于一体。研究和开发者利用这类化合物如此的反应特性，已将它们运用于有机聚合物复合材料制备和应用，开发出多种多样加工性能良好、力学性能优良、在不同环境下使用性能稳定的树脂基复合材料、橡胶制品、涂装、胶黏和密封材料以及用于金属表面硅烷化保护膜层。借助于这类能与有机聚合物反应，又能与有机硅化合物或聚合物化学键合的硅烷偶联剂，还将其运用于有机聚合物或有机聚硅氧烷改性，已创造出品种繁多的改性聚合物，其发展势头方兴未艾。近代一些性能独特的无机/有机杂化材料出现，固载化催化剂和固定化酶以及不受有机溶剂影响具分离功能的材料制备，硅烷偶联剂已成为它们不可缺少的合成原料。硅烷偶联剂这类具碳官能团的有机硅化合物还像有机化合物一样，通过其碳官能团的反应还可衍生出新的有机硅化合物和更多功能产品。随着科技进步，这类化学结构的硅烷偶联剂用途还会不断拓展，其需求也会与日俱增。毫无疑问，随着市场竞争或环境保护要求提高，大家都希望能进一步改进硅烷偶联剂合成方法，提高合成反应原子利用率，减少副产物，以便降低生产成本，争取零排放或无污染排放，使我国硅烷偶联剂生产完全绿色化。这既是社会发展的需要，也是大家想促进有机硅产业进一步发展的必然之路。

基于上述原因，武汉大学有机硅化合物及材料教育部工程研究中心的研究者们，凭借研究开发硅烷偶联剂多年实践经验，以及阅读国内外的文献总结，希望能编写一本有关有机硅偶联剂合成、应用及其原理的书，以进一步提升我国有机硅偶联剂生产绿色化水平及其应用技术，促进我们有机硅偶联剂及相关产业进一步发展。该想法得到化学工业出版社的支持和帮助。这本书能在“十二五”开局之年顺利出版，我们感到无限欣慰。

本书共 14 章，涉及硅烷偶联剂合成和应用原理，不同硅烷偶联剂通性、特性和应用以及不同类型硅烷偶联剂具体合成方法描述和讨论。希望能满足研究、生产、拓展应用领域的工程技术人员和管理者不同的需求，共谋硅烷偶联剂的新发展。

本书中硅烷偶联剂基础知识，应用有关原理，合成用基础原料以及主要硅烷偶联剂制备及其方法讨论由张先亮执笔，合成硅烷偶联剂的硅氢化反应和硅烷偶联剂用于聚合物改性和功能材料的制备两章由唐红定编写，硅烷偶联剂在有机聚合物复合材料中应用和硅烷偶联剂用于金属材料表面处理两章由廖俊编写，全书内容安排

和审定由张先亮完成。胡海兰、王凤艳两位工程技术人员为本书检索文献、全书文字和图表电子版制作，以及文字和文献核对等做了大量工作。章基凯总工程师对出版本书提出了宝贵意见，给予我们热情支持。美国 Gelest 公司潘幼林先生为第 12 章提供了资料，甄广全、陈永言、张治民、吴先国、何运凡、高胜波、彭俊军等专家对有关论述提出过修改意见，化学工业出版社领导和编辑也为本书编写内容提出过宝贵意见，特此表示衷心感谢。

鉴于本书内容涉及知识面较广，编著者知识水平和认识理解的局限性，读者发现有不妥之处，敬请雅正。

张先亮

2011 年 7 月 武昌珞珈山

目 录

第 1 章 硅烷偶联剂基础知识	1
1.1 硅烷偶联剂发展简述	1
1.1.1 硅烷偶联剂产生及其发展	1
1.1.2 硅烷偶联剂应用领域拓展	3
1.2 硅烷偶联剂含义、命名和分类	5
1.2.1 硅烷偶联剂含义和通式	5
1.2.2 硅烷偶联剂命名与分类	6
1.3 硅烷偶联剂合成路线概述	9
1.3.1 含氢氯硅烷为原料的合成路线	9
1.3.2 三烷氧基硅烷为原料的合成路线	9
1.3.3 卤代烷基烷氧基硅烷为原料的合成路线	10
1.3.4 硅烷偶联剂为中间体的合成路线	10
1.4 硅烷偶联剂的化学通性	10
1.4.1 硅官能团的化学反应	10
1.4.2 碳官能团的化学共性	14
1.4.3 碳官能团与硅的连接基团 ($-R'$) 对性能的影响	15
1.5 硅烷偶联剂溶液	16
1.5.1 中性硅烷偶联剂水溶液	17
1.5.2 氨(胺)烷基硅烷偶联剂水溶液	19
1.5.3 硅烷偶联剂的非水溶液	20
1.6 硅烷偶联剂生产绿色化	21
1.6.1 化学品生产绿色化含义	21
1.6.2 绿色化学、化工的基本概念	22
1.6.3 硅烷偶联剂合成反应绿色化举例	24
1.6.4 催化剂选择性的提高是硅烷偶联剂生产绿色化的关键	25
1.6.5 硅烷偶联剂生产过程连续化是降低 E -因子的有效办法	25
1.6.6 副产物综合利用是间接提高合成反应原子利用率的有效途径	26
1.7 促进硅烷偶联剂持续发展的相关工作	27
1.7.1 应用技术研究可促进潜在应用领域的拓展	27
1.7.2 硅/醇直接反应合成烷氧基硅烷产业链的延伸	29
参考文献	29

第 2 章 合成硅烷偶联剂的基础原料	31
2.1 硅及其工业生产简述	31
2.1.1 硅的性质	31
2.1.2 硅的炼制化学及其生产	32
2.1.3 工业硅国家标准	35
2.2 含氢氯硅烷	37
2.2.1 含氢氯硅烷物理化学性质	37
2.2.2 三氯硅烷的合成及影响因素	39
2.2.3 含氢甲基氯硅烷的制备	42
2.3 含氢烷氧基硅烷	49
2.3.1 含氢烷氧基硅烷的物理化学性质	50
2.3.2 醇解反应合成含氢烷氧基硅烷	52
2.3.3 直接法合成三烷氧基硅烷的国内外概况	54
2.4 硅/醇直接反应合成三烷氧基硅烷的产业化开发	57
2.4.1 硅/醇直接反应合成三烷氧基硅烷过程中的一些反应及其影响	57
2.4.2 硅/醇直接反应合成三烷氧基硅烷的工艺流程及反应装置	59
2.4.3 硅/醇直接反应合成三烷氧基硅烷的催化剂	62
2.4.4 硅/醇直接反应合成三烷氧基硅烷的原料	66
2.4.5 硅/醇直接反应合成三烷氧基硅烷的助剂	68
2.4.6 硅/醇直接反应合成三烷氧基硅烷的分离和纯化	69
2.4.7 硅/醇直接反应合成的三烷氧基硅烷的稳定性	69
参考文献	70
第 3 章 运用于硅烷偶联剂合成的硅氢化反应	73
3.1 硅氢化反应概述	73
3.1.1 自由基引发硅氢化反应	73
3.1.2 亲核-亲电催化硅氢加成反应	74
3.1.3 过渡金属及其配合物催化硅氢化反应	77
3.2 过渡金属或它的配合物催化硅氢化反应及其机理	79
3.2.1 过渡金属及其配合物催化反应过程基础知识简述	79
3.2.2 过渡金属及其配合物催化硅氢反应及其机理	83
3.3 过渡金属对催化硅氢化反应的影响	85
3.3.1 铂催化剂	85
3.3.2 铑催化剂	88
3.3.3 钌催化剂	89
3.3.4 铱催化剂	90
3.3.5 其他过渡金属催化剂	91
3.3.6 过渡金属催化剂反应活性比较	93

3.4	配体或助剂对过渡金属及其配合物催化硅氢化反应的影响	94
3.4.1	配体及其影响	94
3.4.2	硅氢加成反应促进剂	96
3.4.3	硅氢加成抑制剂	99
3.5	反应底物对硅氢化反应的影响	102
3.5.1	不饱和化合物结构对硅氢化反应的影响	102
3.5.2	含氢硅烷结构对硅氢化反应的影响	106
3.6	硅氢化反应在硅烷偶联剂合成中的应用简述	109
	参考文献	110
第4章	氯代烃基氯硅烷	115
4.1	3-氯丙基氯硅烷概述	115
4.1.1	3-氯丙基氯硅烷性质和应用	115
4.1.2	3-氯丙基氯硅烷的合成方法	117
4.2	Speier 催化剂催化硅氢化反应合成 3-氯丙基氯硅烷的研究	120
4.2.1	Speier 催化剂催化合成 3-氯丙基氯硅烷的反应条件优化	120
4.2.2	Speier 催化剂及其用于 3-氯丙基氯硅烷合成的活化	121
4.2.3	胺对 Speier 催化剂催化 3-氯丙基氯硅烷合成的影响	123
4.2.4	磷对 Speier 催化剂催化 3-氯丙基氯硅烷合成的影响	125
4.3	3-氯丙基氯硅烷产业化开发	127
4.3.1	国内用活化的 Speier 催化剂生产 3-氯丙基氯硅烷	127
4.3.2	国外用活化的 Speier 催化剂制备 3-氯丙基氯硅烷	128
4.3.3	Pt/C 催化硅氢化反应连续合成 3-氯丙基氯硅烷	129
4.3.4	采用催化硅氢加成反应蒸馏过程连续制备 3-氯丙基氯硅烷	131
4.3.5	离子液体催化相用于连续合成 3-氯丙基氯硅烷的装置及工艺过程	131
4.4	3-氯丙基氯硅烷有关合成的其他研究	133
4.4.1	磷配位铂络合物催化 3-氯丙基氯硅烷的合成	133
4.4.2	高分子负载过渡金属配位络合物催化合成 3-氯丙基氯硅烷	134
4.4.3	硅氢化反应合成 3-氯丙基氯硅烷的副反应讨论	135
4.5	氯代甲基氯硅烷	139
4.5.1	氯代甲基氯硅烷性质和应用	139
4.5.2	氯代甲基氯硅烷的合成	140
	参考文献	142
第5章	3-氯丙基烷氧基硅烷	144
5.1	3-氯丙基烷氧基硅烷概述	144
5.1.1	3-氯丙基烷氧基硅烷及其特性和利用	144
5.1.2	3-氯丙基烷氧基硅烷合成路线述评	146

5.2	醇解法制备 3-氯丙基烷氧基硅烷	148
5.2.1	3-氯丙基氯硅烷醇解的实验室工作	148
5.2.2	3-氯丙基氯硅烷醇解工艺过程开发	149
5.3	硅氢化反应一步合成 3-氯丙基三烷氧基硅烷	152
5.3.1	硅氢化反应一步合成 3-氯丙基三烷氧基硅烷的催化剂	153
5.3.2	硅氢化反应合成 3-氯丙基三烷氧基硅烷的副反应及其产物	156
5.3.3	催化硅氢化反应合成 3-氯丙基三烷氧基硅烷的反应条件优化	158
5.3.4	硅氢化反应合成 3-氯丙基三烷氧基硅烷生产工艺过程简述	161
	参考文献	162
第 6 章	具硅官能团的氰烷基硅烷化合物	163
6.1	具硅官能团的氰烷基硅烷化合物概述	163
6.1.1	具硅官能团的氰烷基硅烷化合物	163
6.1.2	氰基对有机硅腈化合物稳定性的影响	164
6.1.3	具硅官能团的氰烷基硅烷合成方法述评	165
6.1.4	常用有机硅腈化合物物理常数	167
6.2	具硅官能团的 β -氰乙基硅烷化合物合成	168
6.2.1	硅氢加成反应合成 β -氰乙基氯硅烷的初期研究	168
6.2.2	三元催化体系催化硅氢化反应合成 β -氰乙基氯硅烷	170
6.2.3	二元催化体系催化硅氢化反应合成 β -氰乙基氯硅烷	173
6.2.4	β -氰乙基烷氧基硅烷的合成	175
6.3	具硅官能团的氰烷基硅烷化合物反应性和物性的利用	176
6.3.1	利用具硅官能团的氰烷基硅烷制备硅烷偶联剂	176
6.3.2	具硅官能团的氰烷基硅烷水解-缩聚合成具羧酸侧基的聚硅 氧烷	176
6.3.3	利用硅腈化合物中氰基加成反应合成含氮碳官能团的有机 硅化合物	177
6.3.4	具硅官能团的 β -氰乙基硅烷用于制备有机硅材料及其特性	177
	参考文献	179
第 7 章	氨(胺)烷基硅烷偶联剂	181
7.1	氨(胺)烷基硅烷偶联剂概述	181
7.1.1	氨(胺)烷基硅烷偶联剂主要类型、通式及命名	181
7.1.2	氨(胺)烷基硅烷偶联剂的物理化学特性	181
7.1.3	氨(胺)烷基硅烷偶联剂的化学反应性及其利用	183
7.1.4	氨(胺)烷基硅烷偶联剂的合成方法述评	184
7.2	氨(胺)解合成法制备氨(胺)烷基硅烷偶联剂	185
7.2.1	卤代烷基硅烷的氨(胺)解	185
7.2.2	氨解反应合成 3-氨基丙基硅烷偶联剂的研究及产业化开发	187

7.2.3	常用的胺羟基硅烷偶联剂合成及其产业化开发	189
7.3	催化氢化有机硅腈制备氨基硅烷偶联剂	192
7.3.1	腈的还原反应	192
7.3.2	催化氢化有机硅腈制备氨基硅烷偶联剂	193
7.3.3	氰羟基硅烷加氢催化剂及其反应操作与安全	194
7.4	烯丙胺硅氢化反应制备 3-氨基丙烷氧基硅烷	196
7.4.1	硅氢化反应一步合成 3-氨基丙烷氧基硅烷及其问题	196
7.4.2	均相络合催化烯丙胺硅氢化反应研究	198
7.4.3	多相催化烯丙胺硅氢化反应研究	201
7.5	氨(胺)羟基烷氧基硅烷为合成中间体衍生的硅烷偶联剂	202
7.5.1	异氰酸烷基烷氧基硅烷偶联剂合成及应用	203
7.5.2	脲(硫脲)羟基烷氧基硅烷偶联剂合成及其应用	204
7.5.3	具叠氨基的硅烷偶联剂合成及其性质 ^[66~70]	205
7.5.4	氨基硅烷为原料制备特色的硅烷偶联剂或助剂	208
	参考文献	209
第 8 章	烯羟基硅烷偶联剂	212
8.1	烯羟基硅烷偶联剂概述	212
8.1.1	烯羟基硅烷偶联剂化学结构、通式与性能	212
8.1.2	常用烯羟基硅烷偶联剂物理常数	212
8.1.3	烯羟基硅烷偶联剂化学反应性及其应用	213
8.1.4	烯羟基硅烷偶联剂合成方法述评	215
8.2	热缩合法合成乙烯基氯硅烷的研究与产业化	219
8.2.1	研发历史与进展	219
8.2.2	热缩合法合成乙烯基氯硅烷的影响因素	219
8.2.3	热缩合法生产乙烯基氯硅烷工艺过程开发	221
8.3	催化硅氢化反应合成乙烯基硅烷偶联剂研究及其工艺过程开发	223
8.3.1	多相催化硅氢化反应合成乙烯基氯硅烷	223
8.3.2	均相络合催化硅氢化反应合成乙烯基氯硅烷	225
8.3.3	均相络合催化硅氢化反应合成乙烯基烷氧基硅烷	227
8.3.4	聚合物负载金属络合物催化硅氢化反应合成乙烯基硅烷偶联剂	232
8.3.5	固载液相催化体系催化气相硅氢化反应合成乙烯基烷氧基 硅烷偶联剂	235
	参考文献	235
第 9 章	甲基丙烯酰氧羟基硅烷偶联剂	237
9.1	(甲基)丙烯酰氧羟基硅烷偶联剂概述	237
9.1.1	化学结构、反应性及其利用	237
9.1.2	合成方法述评	239

9.2	催化硅氢化反应制备甲基丙烯酰氧丙基硅烷偶联剂	241
9.2.1	硅氢化反应合成甲基丙烯酰氧丙基硅烷偶联剂的原料	241
9.2.2	催化硅氢化反应合成甲基丙烯酰氧丙基硅烷化合物的副反应	243
9.2.3	催化硅氢化反应制备甲基丙烯酰氧丙基烷氧基硅烷	244
9.2.4	催化硅氢化反应制备甲基丙烯酰氧丙基氯硅烷及其醇解	248
9.2.5	制备甲基丙烯酰氧烷基硅烷偶联剂的阻聚及其机理	250
9.3	相转移催化反应及其用于甲基丙烯酰氧烷基硅烷偶联剂的合成	254
9.3.1	相转移催化反应及其催化剂概述	254
9.3.2	相转移催化合成甲基丙烯酰氧烷基硅烷偶联剂	257
	参考文献	261
第 10 章	硅烷偶联剂的其他重要品种	263
10.1	环氧烷基硅烷偶联剂	263
10.1.1	环氧烷基硅烷偶联剂概述	263
10.1.2	环氧烷基硅烷偶联剂反应性及其应用	265
10.1.3	均相络合催化硅氢化反应合成环氧烷基硅烷偶联剂	267
10.1.4	多相催化硅氢化反应制备环氧烷基硅烷偶联剂	274
10.1.5	高分子负载配位络合物催化硅氢化反应合成环氧烷基硅烷偶 联剂	274
10.2	硫烷基硅烷偶联剂	275
10.2.1	硫烷基硅烷偶联剂概述	275
10.2.2	硫脲为原料合成硫烷基硅烷偶联剂	277
10.2.3	氢硫化钠用于制备硫烷基硅烷偶联剂	279
10.2.4	制备硫烷基硅烷偶联剂的其他方法	283
10.3	多硫烷基硅烷偶联剂	284
10.3.1	多硫烷基硅烷偶联剂概述	284
10.3.2	多硫烷基硅烷偶联剂合成方法述评	285
10.3.3	无水溶剂中多硫化物的亲核取代法制备多硫烷基硅烷偶 联剂	286
10.3.4	相转移催化合成法制备多硫烷基硅烷偶联剂	289
10.3.5	新型的多硫烷基硅烷偶联剂	291
10.4	含季铵烷基硅烷偶联剂	292
10.4.1	含季铵烷基硅烷偶联剂化学结构及其特性和应用	292
10.4.2	具季铵基团的硅烷偶联剂合成	294
	参考文献	294
第 11 章	硅烷偶联剂运用于有机聚合物基复合材料中的原理	298
11.1	有机聚合物基复合材料及其界面	298
11.1.1	有机聚合物基复合材料	298

11.1.2	有机聚合物基复合材料界面及有关性质	299
11.2	硅烷偶联剂用于有机聚合物复合材料的理论基础	301
11.2.1	化学键合理论	301
11.2.2	物理吸附理论	302
11.2.3	界面形成可变形层或约束层	303
11.3	有机聚合物基复合材料中的无机物料及其表面性质	304
11.3.1	有机聚合物基复合材料中无机物料的表面性质	304
11.3.2	硅烷偶联剂适于表面改性的无机物料及品种	308
11.3.3	具硅官能团的有机硅化合物在无机物料表面化学键合与成膜	313
11.4	硅烷偶联剂在有机聚合物基复合材料界面层的作用	317
11.4.1	硅烷偶联剂改善有机聚合物在无机物料表面的润湿性	318
11.4.2	硅烷偶联剂在有机/无机复合材料界面中化学键合	321
11.4.3	硅烷偶联剂在有机聚合物基复合材料中形成互穿网络界面层	322
11.4.4	硅烷偶联剂在有机聚合物基复合材料界面的其他作用	324
	参考文献	324
第 12 章	硅烷偶联剂在有机聚合物复合材料中的应用	326
12.1	硅烷偶联剂的选择及其使用方法	326
12.1.1	适用于有机聚合物复合材料中的硅烷偶联剂	326
12.1.2	硅烷偶联剂在有机聚合物复合材料中的使用方法	327
12.2	硅烷偶联剂用于无机物料表面改性	331
12.2.1	概述	331
12.2.2	硅烷偶联剂在无机物料表面改性中的应用	332
12.3	硅烷偶联剂用于热固性树脂基复合材料	336
12.3.1	概述	336
12.3.2	硅烷偶联剂在热固性树脂基复合材料中的应用	337
12.4	硅烷偶联剂用于热塑性树脂基复合材料	341
12.4.1	概述	341
12.4.2	硅烷偶联剂在热塑性树脂基复合材料中的应用	342
12.5	硅烷偶联剂在橡胶中的应用	345
12.5.1	概述	345
12.5.2	硅烷偶联剂在橡胶中的应用	347
12.6	硅烷偶联剂在涂料、胶黏剂和密封胶中的应用	352
12.6.1	硅烷偶联剂在涂料中的应用	352
12.6.2	硅烷偶联剂在胶黏剂中的应用	355
12.6.3	硅烷偶联剂在密封胶中的应用	360
	参考文献	365
第 13 章	硅烷偶联剂用于聚合物改性和功能材料的制备	368

13.1	硅烷偶联剂用于有机高分子化合物改性	368
13.1.1	硅烷偶联剂用于制备端硅烷基聚氨酯	368
13.1.2	硅烷偶联剂用于制备端硅烷基聚醚	372
13.1.3	硅烷偶联剂用于聚烯烃交联改性	375
13.1.4	硅烷偶联剂用于丙烯酸树脂改性	380
13.1.5	硅烷偶联剂用于合成有机硅改性环氧聚合物	381
13.2	硅烷偶联剂用于有机硅高分子合成	382
13.2.1	硅烷偶联剂用于合成氨烷基改性硅油	382
13.2.2	硅烷偶联剂用于合成环氧烷基改性硅油	383
13.2.3	硅烷偶联剂用于合成(甲基)丙烯酸酯烷基改性硅油	384
13.2.4	硅烷偶联剂用于合成氯烷基改性硅油	384
13.3	硅烷偶联剂用于合成大分子单体	385
13.3.1	大分子单体概述	385
13.3.2	硅烷偶联剂用在大分子单体合成中的应用	385
13.4	硅烷偶联剂用于含功能基的笼型倍半硅氧烷的制备	386
13.4.1	笼型倍半硅氧烷概述	387
13.4.2	硅烷偶联剂在笼型倍半硅氧烷制备中的应用	388
13.5	硅烷偶联剂用于功能材料制备	391
13.5.1	硅烷偶联剂用于酶的固定化	391
13.5.2	硅烷偶联剂用于过渡金属催化剂的固载化	393
13.5.3	硅烷偶联剂用于光电功能材料的合成	393
13.5.4	硅烷偶联剂用于分离材料的制备	398
	参考文献	401
第14章	硅烷偶联剂用于金属表面处理	405
14.1	金属表面处理概述	405
14.1.1	硅烷偶联剂用于金属表面处理的作用机理	406
14.1.2	用于金属表面处理的硅烷偶联剂品种	407
14.1.3	硅烷化技术相对于磷化技术的优势	407
14.2	硅烷化处理工艺	409
14.2.1	硅烷化技术工艺流程	409
14.2.2	硅烷化技术工艺中的影响因素	409
14.3	各类金属的有机硅烷表面处理实例	410
14.3.1	铝合金表面硅烷化处理	410
14.3.2	钢铁表面硅烷化防腐涂层	411
14.3.3	镀锌钢板表面硅烷化处理	413
14.4	有机硅烷涂层的结构和性能表征	413
14.4.1	结构和性能表征的主要方法	414

14.4.2	结构和性能表征实例	416
14.5	有机硅烷化处理金属表面技术的具体应用	418
14.5.1	汽车行业中的应用	419
14.5.2	家电行业中的应用	421
14.5.3	航空、航天行业中的应用	423
14.5.4	金属文物保护中的应用	424
	参考文献	426

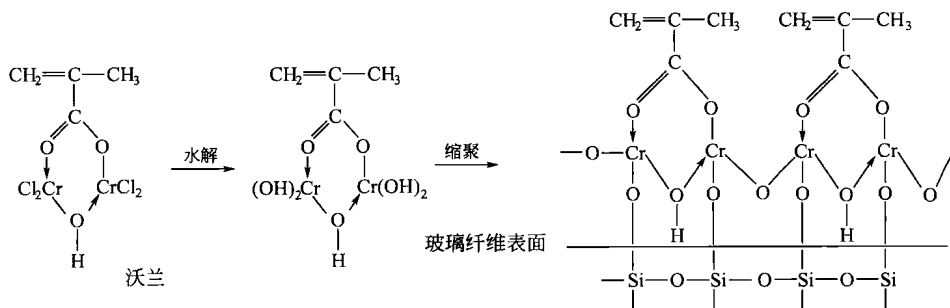
第 1 章 硅烷偶联剂基础知识

1.1 硅烷偶联剂发展简述

硅烷偶联剂这类有机硅化合物的研发起始于改善玻璃纤维增强树脂基复合材料性能，但现代的应用领域不仅涉及几乎所有的有机聚合物复合材料的制备，还延伸到金属材料保护、有机硅对高分子化合物改性和有机高分子/无机功能杂化材料的合成等四大领域。这类有机硅化合物的应用涉及如此之广泛源于硅烷偶联剂是一种既含碳官能团、又具硅官能团的有机硅烷化合物的反应性。尽管硅烷偶联剂的研究与开发逾 60 年，但合成和应用的研究以及产业化开发还有很多工作需要开展。

1.1.1 硅烷偶联剂产生及其发展

20 世纪 40 年代初，美国一家实验室技术人员不小心将加有催化剂的不饱和聚酯倾倒在玻璃布上，固化后发现这种以玻璃布与不饱和聚酯构成的复合物强度高，进而推动了采用玻璃纤维及其产品作增强材料、以有机树脂作胶黏剂的复合材料的研究和产业化开发。在研究开发这种后来称之为“玻璃钢”过程中，发现该材料置于潮湿空气或水中，其强度会明显下降，甚至因水的浸入还可导致有机树脂和玻璃纤维之间脱胶。如此弊端引起美国军方关注，研究者为了改善玻璃纤维增强树脂基复合材料在潮湿环境或水中的稳定性，考虑到是否可选用一种处理剂来改善亲水的无机玻璃纤维表面，能使有机聚合物和无机玻璃纤维这两种性质完全不同的材料接合界面具疏水性，能防止水的渗入。合理的思路促进了包括有机硅化合物在内的许多化合物作为处理剂的筛选工作。研究中首先获得成功的是甲基丙烯酸与铬形成的络合物（沃兰，Volan A），他们将沃兰处理的玻璃纤维制造了性能突出的玻璃钢。通过对沃兰化学结构及其对玻璃钢性能影响分析，认为它在玻璃钢中所起作用首先是沃兰分子水解，然后具羟基的沃兰分子与玻璃表面的硅羟基脱水缩合，因此它不仅在玻璃表面能形成有机疏水层，而且疏水层还具甲基丙烯酰氧基团的反应性，这种反应性能与不饱和树脂键合，通常用如下反应过程予以示意表述：



在沃兰处理剂启发下，研究者认为一些有机硅化合物也可作为玻璃纤维处理剂，其原因在于它们的硅官能团水解后产生硅羟基，也可与玻璃纤维表面羟基键合，形成类似于沃兰的有机硅膜层。当时恰逢有机硅这类新型有机化合物的合成和性能研究处于高潮，很多研究者利用金属有机法、直接法以及氯硅烷醇解反应等相继制备了多种不同的有机硅化合物，这为研究有机硅化合物作为玻璃纤维处理剂提供了一定的物质基础。1947年 Johns Hopkins 大学的 Ralph K. Witt 等在给美国海军军械局的科学报告中指出：烯丙基三乙氧基硅烷和乙基三氯硅烷采用同样方法处理玻璃纤维，将其制备成玻璃纤维/聚酯复合材料，其强度前者大于后者 2 倍^[1]。该研究结果进一步推动了深入探索具反应性的有机硅化合物作为玻璃纤维处理剂的研究开发工作。1949 年美国空军又组织了一项在于探索玻璃纤维处理剂对聚酯层压板湿强度性能的研究，它们筛选了 2000 多种化合物，再次证明具有有机官能团的三烷氧基硅烷对玻璃纤维/聚酯层压板性能改进的优越性^[2]。

1956 年 Speier 等^[3]在合成有机硅化合物研究中，发明了氯铂酸/异丙醇催化剂（后来称之为 Speier 催化剂），随之研究了 Speier 催化剂催化三氯硅烷（ HSiCl_3 ）与氯丙烯进行的硅氢化反应，发表了 3-氯丙基三氯硅烷合成研究报告^[4]，从此找到了方便制备具有有机官能团的有机硅化合物的合成方法。不仅如此，还因为 3-氯丙基三氯硅烷采用醇解方法可方便制备 3-氯丙基三烷氧基硅烷，然后以它为合成原料，采用亲核取代反应可制备多种具不同有机官能团的硅烷化合物。这样就有了更多具碳官能团的有机硅化合物用于树脂基复合材料的玻璃纤维处理，将研发工作推向探讨有机硅化合物化学结构与玻璃纤维处理剂性能关系的新阶段。

1962 年 Plueddemann 等^[5]用 100 多种具不同化学结构的有机硅化合物作为玻璃纤维处理剂，将其处理玻璃纤维用于制备聚酯复合材料和环氧树脂复合材料，并对它们的性能作出评价。其结论是有机硅烷化合物作为处理剂的性能好坏很大程度取决于该化合物中所含有机官能团（碳官能团）与有机树脂的反应性。

随着有机聚合物复合材料广泛使用，研究者对用于无机/有机复合材料中的有机硅烷化合物所起作用十分关注。因此，不同研究者通过 FT-IR、SEM、XRF、AES、XPS、ESCA 等现代分析技术对复合材料界面层进行了较深入研究，除进一步推动这类化合物有效应用外，还对这类硅烷化合物在复合材料界面层的作用提出了化学键合、表面润湿和形成互穿网络界面层等几种理论解释。多种解释中人们最喜欢的是化学键合理论的简单描述：这类有机硅烷化合物含有可水解缩合基团（硅官能团）可在无机基材表面吸附与其键合，具反应性的有机官能团（碳官能团）则与树脂基中的官能团反应键合，如此将无机和有机这两种不同性质的材料偶联在一起，从而改善界面黏附性能，提高复合材料强度。这种易为人们接受的理论使这类有机硅化合物很快得名为“有机硅烷偶联剂”。

国内硅烷偶联剂发展几乎与我国玻璃钢制品开发同步,1958年上海耀华玻璃厂试制成功中国第一条玻璃钢游艇。20世纪50年代末中国科学院化学所研究者为配合国家玻璃钢产业发展努力开展了硅烷偶联剂的合成研究,他们先后在实验室制备了命名为KH550(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、KH560[γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷]、KH570(3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷)和KH580(3-巯丙基三乙氧基硅烷)等硅烷偶联剂的重要品种^[6,7],其中KH550和KH560于70年代初分别在辽宁盖县化工厂和上海耀华玻璃厂投入小批量生产。南京大学周庆立则开发了苯胺甲基三乙氧基硅烷为代表的硅烷偶联剂。武汉大学在曾昭抡教授领导的有机硅研究小组于1959年也开展了 γ -氰丙基三氯硅烷、 β -氰乙基三氯硅烷和 β -氰乙基甲基二氯硅烷及其衍生物合成研究,这类工作一直延续到1964年^[8];1972年张先亮带领学生继续以硅烷偶联剂合成及其应用为方向开展有关工作:研究了在氯铂酸/异丙醇催化剂存在下三氯硅烷与氯丙烯为原料的硅氢化反应,除很方便获得3-氯丙基三氯硅烷目的产物外,他们发现采用经活化后的氯铂酸/异丙醇溶液催化硅氢化反应方法,以及利用蒸馏产品后的残液为催化剂催化三氯硅烷与氯丙烯硅氢化反应,使反应无诱导期,摩尔收率由文献报道的60%以下升至75%左右,同时还达到降低催化剂用量的目的。后来这项改进为20世纪80年代我国有机硅烷偶联剂规模化生产3-氯丙基三氯硅烷(国内企业工人们称之为 γ -氯-I)打下良好基础,该方法直至现在仍用于生产中。80年代初武汉大学化工厂(简称武大化工厂)为国内首家定位以生产硅烷偶联剂为主要产品的专业厂,随之以WD-30(3-氯丙基三乙氧基硅烷)、WD-40[双(三乙氧基丙基)四硫化物]、WD-60[γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷]和WD-50(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)等为商品名的硅烷偶联剂投入市场。90年代初国内20多家中小企业以武大化工厂发展的技术生产硅烷偶联剂,但均以生产单一产品来适应市场需求,如此也有力地推动了我国各类以无机物为增强剂的复合材料和制品的发展。进入90年代,国外Witco公司以及国内武大有机硅实验室和晨光化工研究院分别自主开发硅/醇直接反应合成三甲氧基硅烷^[9]。21世纪初,武大有机硅公司继Witco公司之后在武汉建立千吨级直接法合成三烷氧基硅烷装置,并将生产的三甲氧基硅烷用于合成WD-21、WD-60、WD-70、WD-31等硅烷偶联剂,制备的三乙氧基硅烷用于合成3-氯丙基三乙氧基硅烷也获得成功。进入21世纪以来,国内采用三氯硅烷制备硅烷偶联剂的合成路线也有很大发展,迄今年生产量达数万吨,我国硅烷偶联剂生产已步入世界先进行列。

1.1.2 硅烷偶联剂应用领域拓展

化学领域内任何类型化合物或聚合物的合成和性能研究成果,如果不与市场及其应用需求联系在一起,只能是置于温室的鲜花。作为合成材料助剂的硅烷偶联剂能成为年产数万吨的产业,得益于应用领域的拓展,以及市场需求的增大。应用领域的拓展在于硅烷偶联剂化学分子中有化学反应性各异的碳官能团和硅官