

2-乙酸基硫代-1-乙基三乙氧基硅烷的合成研究

张居超, 张志康, 李 军, 闫培松*

(山东东明石化集团有限公司, 山东 菏泽 274500)

摘要:新型抗湿滑、抗老化硅烷偶联剂可以极大地促进“绿色轮胎”的发展。目前常用于提高轮胎性能的硅烷偶联剂多为多硫硅烷偶联剂,如二硫硅烷偶联剂(Si75)、四硫硅烷偶联剂(Si69)等,此类偶联剂在实际应用中大多存在多硫键容易断链、参与硫化反应从而容易烧焦造成抗老化性能差等缺点,并且其滚动阻力较低,抗湿滑性能也较差。为改善上述缺点,利用巯基乙酸和乙基三乙氧基硅烷偶联合成了一种新的单硫硅烷偶联剂 2-乙酸基硫代-1-乙基三乙氧基硅烷,并对合成条件进行了探讨。

关键词:硅烷偶联剂;巯基乙酸;乙基三乙氧基硅烷;加成反应

中图分类号:O622.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0274-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.055

Synthesis of 2-acetate-thio-1-ethyl triethoxysilane

ZHANG Ju-chao, ZHANG Zhi-kang, LI Jun, YAN Pei-song*

(Shandong Dongming Petrochemical Group Co., Ltd., Heze 274500, China)

Abstract: The development of “green tire” can be greatly promoted by the synthesis of new anti-wet and anti-aging silane coupling agents. At present, multi-sulfur silane coupling agents, such as disulfide silane coupling agent (Si75) and tetrathiosilane coupling agent (Si69), are the main varieties commonly used to improve tire performance. However, most of multi-sulfur silane coupling agents have the disadvantages in practical applications, including that multi-sulfide bonds are easy to break, the agents involve in vulcanization and are therefore easy to scorch, which results in poor aging resistance. Most of them can cause the tire to have low rolling resistance and poor wet skid resistance. To make up for these shortcomings, 2-acetate-thio-1-ethyl triethoxysilane, a new monothiosilane coupling agent, is synthesized by coupling mercaptoacetic acid with vinyltriethoxysilane, and the corresponding synthetic conditions are discussed.

Key words: silane coupling agent; thioglycolic acid; vinyltriethoxysilane; addition reaction

白炭黑(SiO₂)填充的新一代以抗湿滑、低滚动阻、低油耗、抗老化为主要技术指标的“绿色轮胎”是近年来轮胎工业发展的主流^[1-3]。“绿色轮胎”的开发要有新材料的驱动,其中对其影响最大的3种原材料为改性溶聚丁苯橡胶、高比表面白炭黑和新型硅烷偶联剂。硅烷偶联剂是对白炭黑表面进行改性,从而达到降低白炭黑表面极性、提高与橡胶相容性的目的^[4-6]。目前常用的含硫硅烷偶联剂主要有以下几种^[7]:双-[(三乙氧基硅烷基)丙基]四硫化物(Si69)、双-[(三乙氧基硅烷基)丙基]二硫化物(Si75)、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷(KH-59)、3-(辛酰硫基)丙基三乙氧基硅烷(NXT)等。国内外对硅烷偶联剂的研究主要集中在降低硅烷偶联剂中的含硫量及延长焦烧时间与储存期、减少成品中挥发物含量、提高耐老化性能等方面^[7-10],其中单硫硅烷偶联剂(NXT系列)以其较优的性能成为未来的发展

趋势^[11-14]。在本工作中,以巯基乙酸改性乙基三乙氧基硅烷来合成一种新的单硫硅烷偶联剂 2-乙酸基硫代-1-乙基三乙氧基硅烷,并对合成条件进行了探讨。

1 材料与仪器

1.1 材料与试剂

巯基乙酸(分析纯,山东西亚化学工业有限公司),乙基三乙氧基硅烷(分析纯,曲阜晨光化工有限公司),纳米TiO₂(分析纯,上海麦克林生物科技有限公司),无水乙醇(分析纯,烟台远东精细化工有限公司),去离子水(实验室自制)。

1.2 仪器

Nicolet-iS5 傅里叶红外光谱仪(赛默飞世尔科技中国有限公司),Advance Bruker 60M 核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司),AR124CN 电子天平[奥

收稿日期:2021-02-08;修回日期:2021-05-24

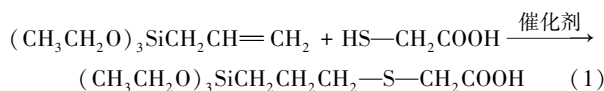
作者简介:张居超(1968-),男,本科,高级工程师,研究方向为石油炼制及精细化工;闫培松(1990-),男,硕士,研究方向为硅烷偶联剂的合成及应用,通讯联系人,ypsl5764069003@163.com。

豪斯仪器(常州)有限公司], DZF-6050 真空干燥箱(上海一恒仪器有限公司), HH-S 恒温油浴锅(上海精科天平厂)。

2 硅烷偶联剂的合成

巯基-乙烯基加成反应具有清洁、高效、条件温和的特点,广泛应用于有机合成、聚合物科学和材料等领域^[15-17]。巯基-乙烯基加成反应是用含硫中心的自由基进攻双键形成反马氏(anti-Markovnikov)加成产物^[17-21]。常用的自由基引发剂有 TiO₂、2,2-双(羟甲基)丙酸(又名安息香二甲醚, DMPA)等。此外,该反应也可以在不加引发剂的情况下进行,但反应速率较慢。

硅烷偶联剂的合成反应方程式如下:



在装有温度计、回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中,加入 50 g 乙烯基三乙氧基硅烷和 18 g 巯基乙酸,放入磁子,把三口烧瓶固定在油浴锅内,打开搅拌旋钮进行搅拌;控制温度 130℃,在自然光照射下反应 3 h,体系由白色变为淡黄色;取出液体冷却抽滤,将得到的淡黄色液体放入称量瓶中,在 100℃ 真空干燥 4 h 除去过量的乙烯基三乙氧基硅烷,得到淡黄色透明的液体产物(产率最高 98.3%)。

3 结果与分析

(1) 催化剂对反应的影响

该反应涉及光催化剂,不同的催化剂对反应产率有较大的影响。本实验选用纳米 TiO₂(粒径为 25 nm)和 DMPA 做催化剂,并对不同催化剂产率随着时间的变化做对比(固定反应温度 70℃,催化剂用量 1%),结果见图 1。

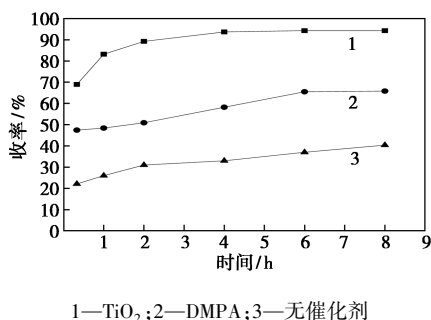


图 1 不同催化剂下产品收率随时间的变化

从图 1 中可以看出, TiO₂ 的催化效果要明显优

于无催化剂和 DMPA。

(2) 温度对产率的影响

该反应为放热反应和热引发的反应,温度对反应速率影响很大,反应温度过低将导致反应时间过长,增加水解因素;此外乙烯基三乙氧基硅烷的沸点为 160℃,当温度大于 140℃ 时有少量的原料已经挥发,所以反应温度也不宜过高。不同反应温度对产品收率的影响如图 2 所示。

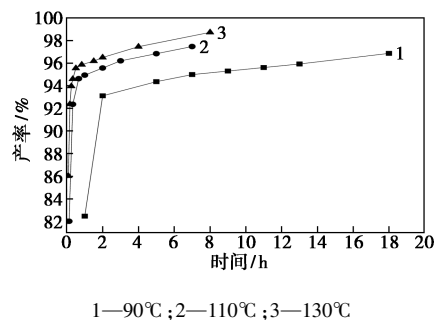


图 2 不同温度下产品收率随时间的变化

从图 2 中可以看出,温度对反应速率的影响很大,但是在温度达到 110℃ 以后,随着温度增加反应速率增加缓慢;当反应温度为 130℃ 时,在 1 h 以内产品的收率已达 95% 以上。

(3) 催化剂用量对产率的影响

纳米 TiO₂ 对本反应来说是较好的催化剂,但是在反应温度一定的情况下催化剂的用量也会对反应速率产生很大的影响。本实验考察了在不加催化剂和催化剂用量(TiO₂)分别为 1%、2% 和 4% 的情况下反应速率的变化(反应温度为 70℃),结果见图 3。

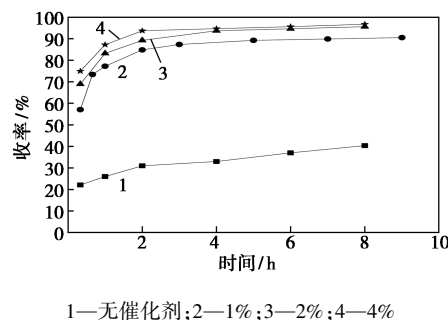


图 3 催化剂用量对产品收率的影响

由图 3 可知,随着催化剂用量的增加反应速率也相应增加,但是增加的幅度不太明显。

4 表征

图 4 为 2-乙酰基硫代-1-乙基三乙氧基硅烷偶联剂合成的反应初始(a)和反应结束(b)时的傅里叶红外谱图(KBr)。从图 4(a)可以看出, 2 977.02 和

2 895.07 cm^{-1} 为饱和烷烃甲基— CH_3 的 C—H 反伸缩振动和对称伸缩振动峰; 2 928.99 cm^{-1} 为— CH_2 —的 C—H 反伸缩振动峰; 2 569.41 cm^{-1} 为 S—H 的特征吸收峰; 1 717.45 cm^{-1} 为 C=O 的特征吸收峰; 1 599.08 cm^{-1} 为 C=C 的特征吸收峰。从图 4(b) 可以看出, 反应结束后 2 569.41 cm^{-1} 处的 S—H 特征吸收峰消失; 1 717.45 cm^{-1} 处 C=O 特征吸收峰受 C—S—C 的影响移动至 1 733.21 cm^{-1} 处; 而 1 600.0 cm^{-1} 处的 C=C 特征吸收峰还在, 说明巯基乙酸和乙烯基硅烷发生了反应, 巯基乙酸完全参与反应, 并且乙烯基硅烷稍有过量。

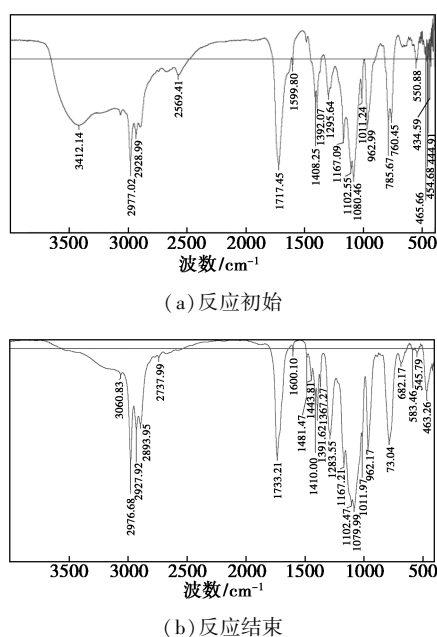


图 4 反应初始和结束时合成的偶联剂红外谱图

图 5 为所合成 2-乙硫基巯代-1-乙基三乙氧基硅烷偶联剂的 ^1H NMR 谱图。图中可分为 6 组氢, 化合物氢质子数目和出现的位置都与预定的结构相符。共振吸收峰归属如下: 羧基上的质子为游离质子, 出现在 δ 8.83 (单重峰); 乙氧基上的— CH_2 出现在 δ 3.43 (多重峰); 主链上与 S 相连的两种质子分别在 δ 2.90 (单重峰)、 δ 2.42 (单重峰); — CH_3 质

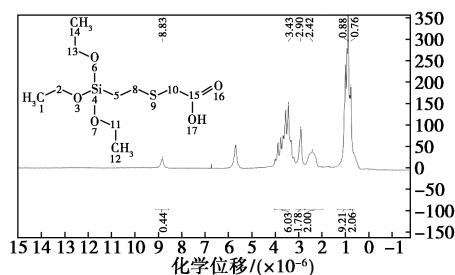


图 5 反应产物的 ^1H NMR 谱图

子出现在 δ 0.88 (三重峰); 与 Si 相连的— CH_2 上的质子在 δ 0.76 出现 (单重峰)。

5 结论

以巯基乙酸和乙烯基三乙氧基硅烷为原料, 在紫外光和加热条件下引发反应。对反应中的催化剂、反应温度、反应时间进行了优化, 最终得到较优的实验条件为: 温度 130 $^{\circ}\text{C}$ 、催化剂 4%、反应时间 1 h。在此条件下重复 3 次得到的平均产率达到 98% 以上; 继续增加反应时间, 产品产率增加缓慢, 最终达到 98.3%。

参考文献

- [1] Zhang Xinping, Cai Lei, He Aihua, *et al.* Facile strategies for green tire tread with enhanced filler-matrix interfacial interactions and dynamic mechanical properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 203. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108601.
- [2] 李健, 梁智彪, 汪国栋, 等. 绿色轮胎用低滞后炭黑性能的研究 [J]. *轮胎工业*, 2020, 40(9): 542-545.
- [3] 包崇美. 绿色轮胎滚动阻力性能分析及影响因素研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2020.
- [4] 田清, 方明, 张琪, 等. 白炭黑表面改性的方法及研究进展 [J]. *橡塑技术与装备*, 2020, 46(14): 13-16.
- [5] 张皓文, 肖建芳, 周全, 等. 硅烷偶联剂 KH570 和 CTAB 协同改性白炭黑及其应用 [J]. *现代化工*, 2020, 40(3): 88-91.
- [6] 刘广生, 周煜华, 杨静, 等. 硅烷偶联剂应用研究进展 [J]. *江西化工*, 2019, (6): 75-77.
- [7] 王雅珍, 张雪泽, 狄语韬. 近年硅烷偶联剂在聚合物改性中的研究进展及应用 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(11): 5-7, 12.
- [8] 金东. 硅烷偶联剂在橡胶中的应用研究进展 [J]. *精细与专用化学品*, 2019, 27(8): 21-23.
- [9] 方传杰, 樊云峰, 赵燕超. 硅烷偶联剂在橡胶中的应用研究进展 [J]. *橡胶科技*, 2019, 17(3): 125-131.
- [10] 孙晋, 宋义虎, 周明, 等. 3-己酰巯代-1-丙基三乙氧基硅烷的合成及其在 SBR/SiO₂ 复合体系中偶联效果研究 [J]. *高分子学报*, 2007, 38(5): 446-450.
- [11] 张玥珺, 徐敏, 赵西坡, 等. 含硫硅烷偶联剂对增强填料的改性及其在橡胶中的应用研究进展 [J]. *合成橡胶工业*, 2017, 40(4): 327-331.
- [12] 刘华侨, 顾培霜, 朱家顺, 等. 新型硅烷偶联剂 NXT 的应用研究 [J]. *橡胶工业*, 2020, 67(5): 366-370.
- [13] 李华. 白炭黑硅烷化程度对胶料性能及轮胎滚动阻力的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [14] 杨英, 潘宏丽. 天然橡胶轮胎胶料中硅烷偶联剂种类对白炭黑增强效率的影响 [J]. *世界橡胶工业*, 2017, 44(8): 9-20.
- [15] 李雪坤. 巯基-烯点击化学在乙烯基聚合物功能化改性中的高效应用 [J]. *应用技术学报*, 2017, 17(2): 185-186.
- [16] 胡笛, 徐彩虹. 巯基-乙烯基加成反应合成含硅聚合物的研究进展 [J]. *高分子通报*, 2011, (10): 111-119.

(下转第 281 页)

化改性以及磷钨酸和丙基硅烷化同时改性,可以明显提高2-十二醇的收率,其中,磷钨酸和丙基硅烷化同时改性所取得的效果最好。磷钨酸的作用在于增加催化剂表面的B酸度,有利于催化1-十二烯水合反应;丙基硅烷化则使得分子筛具备同时亲水亲油的性能,有利于催化剂同时与水和1-十二烯接触,促进1-十二烯水合反应的进行。采用磷钨酸和丙基硅烷化同时对 β 型分子筛进行改性,产生了对1-十二烯水合反应的协同促进效应。在优化的反应条件下,即水烯比20、反应温度180℃和反应时间18 h,在磷钨酸和丙基硅烷化同时改性的 β 型分子筛催化剂上获得了5.5%的2-十二醇收率。

参考文献

- [1] Steyer F, Freund H, Sundmacher K. A novel reactive distillation process for the indirect hydration of cyclohexene to cyclohexanol using a reactive entrainer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(23): 9581-9587.
- [2] Greene R B. Production of cyclohexanols: US2504517 A [P]. 1950-04-18.
- [3] 林清香. 环己烯催化水合制备环己醇研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [4] Zhang H, Mahajani S M, Sharma M M, *et al.* Hydration of cyclohexene with solid acid catalysts [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(3): 315-322.
- [5] Araujo-Lopez E, Llano-Restrepo M, Urresta-Aragon J, *et al.* Adsorption properties of the tetragonal P_4/nmm $WO_3(100)$ surface toward molecules involved in the hydration of ethylene [J]. *Surface Science*, 2018, 681: 149-157.
- [6] 谢小雨, 李竑, 朱明乔. $C_6 \sim C_8$ 烯烃水合催化剂的研究进展 [J]. *合成纤维工业*, 2021, 44(1): 43-47.
- [7] 王慧风, 刘靖, 喻瑞. ZSM-35 分子筛的酸改性及其用于丙烯水合制异丙醇反应的性能 [J]. *工业催化*, 2018, 26(7): 48-53.
- [8] 张绍志. 丙烯水合法联产异丙醇和二异丙醚的研究 [J]. *科学中国人*, 2017, 6(17): 40.
- [9] 吕晓东, 王义成, 冷东斌, 等. 碳四异丁烯组分水合制备叔丁醇方法和其制备系统: CN201910964263.7 [P]. 2019-12-10.
- [10] 吴承明, 任伟峰, 周佳, 等. 仲丁醇合成工艺研究进展 [J]. *化学工程师*, 2016, 30(7): 61-65.
- [11] 秦技强. 由环戊烯制备环戊醇的工艺研究 [J]. *化工与医药工程*, 2018, 39(3): 14-17.
- [12] Hu M Y, Tian H. Design of process and control scheme for cyclohexanol production from cyclohexene using reactive distillation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.11.029.
- [13] 宋云飞, 姜鸿飞, 刘思敏, 等. 纳米 SiO_2 改性脲醛树脂/十二醇相变微胶囊的制备及性能 [J]. *现代化工*, 2018, 38(4): 73-76, 78.
- [14] Přeč Jan, Pizarro P, Serrano D P, *et al.* From 3D to 2D zeolite catalytic materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(22): 8263-8306.
- [15] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(6): 2373-2420.
- [16] Ouyang Y, Luo Y B, Shu X T. The function of β zeolite for enhancing the propylene yield in FCC process [J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2017, 19(4): 6-10.
- [17] Han X, Yu J, Cao Z, *et al.* Preparation and properties of silane coupling agent modified zeolite as warm mix additive [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 244. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118408.
- [18] Fu W, Zhang L, Tang T, *et al.* Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethylbenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39): 15346-15349.
- [19] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. Towards a sustainable manufacture of hierarchical zeolites [J]. *ChemSuschem*, 2014, 7(3): 753-764.
- [20] Zhang L, Peng Y X, Zhang J, *et al.* Adsorptive and catalytic properties in the removal of volatile organic compounds over zeolite-based materials [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(6): 800-809.
- [21] Chal R, C Gérardin, Bulut M, *et al.* Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores [J]. *ChemCatChem*, 2011, 3: 67-81.
- [22] Guo G Q, Chen H, Long Y C. Separation of *p*-xylene from C_8 aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite. I. Studies on static equilibrium [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2000, 39(1/2): 149-161.
- [23] Fu W, Zhang L, Tang T, *et al.* Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethylbenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39): 15346-15349. ■
- [20] Zhang Yachao, Mao Liangliang, Hu Sifan, *et al.* Photo-induced anti-Markovnikov hydroalkylation of unactivated alkenes employing a dual-component initiator [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(2): 681-684.
- [21] Park Soyeong, Jeong Jaeyoung, Fujita Ken-ichi, *et al.* Anti-markovnikov hydroamination of alkenes with aqueous ammonia by metal-loaded titanium oxide photocatalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(29): 12708-12714. ■

(上接第276页)

- [17] 郑蕾, 黄文艳, 薛小强, 等. 相转移催化法合成3-巯基丙酸(4-乙基苯基)甲酯 [J]. *化学试剂*, 2012, 34(8): 746-749.
- [18] 李强, 冀淑方, 李幕凡, 等. 铂镍合金催化烯烃的高选择性氢硅反马氏加成反应(英文) [J]. *中国科学: 材料科学(英文版)*, 2018, 61(10): 1339-1344.
- [19] 娄风文, 周建峰, 林贤福. 可控的硫醇与乙烯基醚反马氏和马氏加成反应合成烷氧基硫醚 [J]. *化学学报*, 2010, 68(12): 1223-1228.