



钛酸酯偶联剂的合成及应用

鲁开娟 沈慧苗 王天用

(中国科学院化学研究所,北京,100080)

摘要 本文叙述了单烷氧型、磷酸酯型和螯合型钛酸酯偶联剂的合成,以及它们在高分子材料中的作用和应用范围。

关键词 偶联剂,单烷氧型钛酸酯,磷酸型钛酸酯,螯合型钛酸酯

钛酸酯偶联剂是在硅烷偶联剂之后发展起来的又一种偶联剂。偶联剂也称表面处理剂,它通过化学的或物理的作用把有机聚合物和无机物连结起来,从而达到高分子作为材料使用的某些力学性能并降低成本。钛酸酯偶联剂与其它偶联剂相比有许多优点,但它也不能完全取代硅烷或其它偶联剂,它们各有所长。钛酸酯偶联剂具有制备简单、价格便宜、功能多样、适用广泛的优点,尤其对提高抗冲击强度和增加无机填料在有机聚合物中的填充量有明显效果。鉴于目前报道钛酸酯偶联剂应用较多⁽¹⁾、合成极少的状况,本文主要介绍3种类型钛酸酯的合成。已合成出的钛酸酯偶联剂的化学名称、化学结构、与国外同类产品牌号对比列于表1,其中有些是未见报道的新化合物。

钛酸酯偶联剂可用通式 $(RO)_{4-n}Ti(OR'-Y)_n$ ($n=2,3$)表示。各部分的作用一般认为,RO-是可水解的短碳链烷氧基,能与无机物表面羟基起反应,从而达到化学偶联的目的。OX-可以是羧基、烷氧基、磺酸基、磷酸基、磷酰氧基等,这些基团很重要,起决定钛酸酯具有特殊性能的作用。如磺酸基能赋予有机聚合物一定的触变性;焦磷酸基有阻燃、防锈和增强粘接的性能;亚磷酸基可提供抗氧、耐燃性能等。因此通过OX-基团的选择,可使钛酸酯除有偶联作用外,还可兼有其它特性。R'-是长碳链

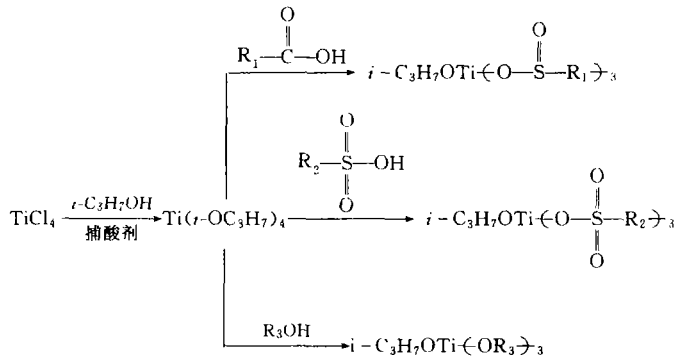
烷烃基,它比较柔软,能和有机聚合物进行弯曲缠结,使有机物与无机物的相容性得到改善,提高材料的抗冲击强度。另外相容性的提高也可明显降低体系的粘度,不仅增大无机物的填充量,降低成本,而且还可大大改善加工工艺,并使材料制品表面光泽度好,颜料色泽鲜艳等。Y-可以是羟基、氨基、环氧基和双键等,这些基团连结在钛酸酯分子的末端,可与有机聚合物进行化学反应而结合在一起。例如不饱和双键能与不饱和树脂进行交联,氨基能和环氧树脂交联等。总括整个钛酸酯分子来看,RO-连结着无机物一端,Y-连结着有机聚合物一端,从而达到了把无机物和有机聚合物偶联在一起的目的。

1 钛酸酯偶联剂的合成



鲁开娟 中国科学院化学研究所助理研究员。1975年毕业于天津南开大学化学系。主要从事有机硅、钛偶联剂、硅三环的合成、表征、性质及应用方面的研究工作。1988~1991年在美国南美伊美大学(Southern Methodist University)从事金属硼烷化合物的合成及结构方面的研究。目前主要从事对近红外敏感的有机光导材料及有机光记录材料方面的研究工作。

1.1 单烷氧型钛酸酯的合成

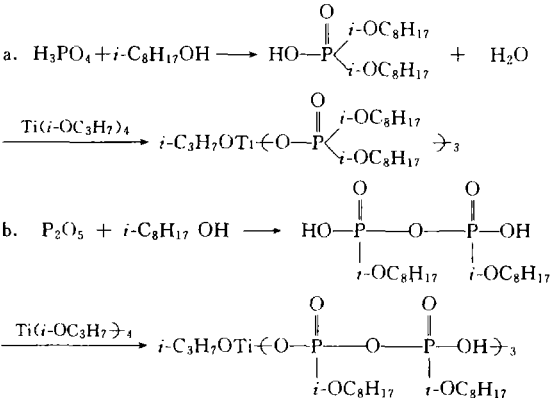


R₁ 为 $-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

R₂ 为 $-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$; R₃ 为 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$

这类钛酸酯通过四氯化钛的醇解反应,再与长碳链的羧酸、磺酸、磷酸酯、醇和醇胺的交换反应而制得。这些反应易发生,尤其与有机酸的反应更容易进行,一般在 80~90℃、无溶剂存在下,经反应半小时就可完成。这类钛酸酯适用于大多数热固性和热塑性树脂及聚硫、丁苯、氯丁等弹性体中。因其对水比较敏感,所以只适用经过煅烧或干法生产的碳酸钙、硫酸钙、二氧化钛等无机填料。

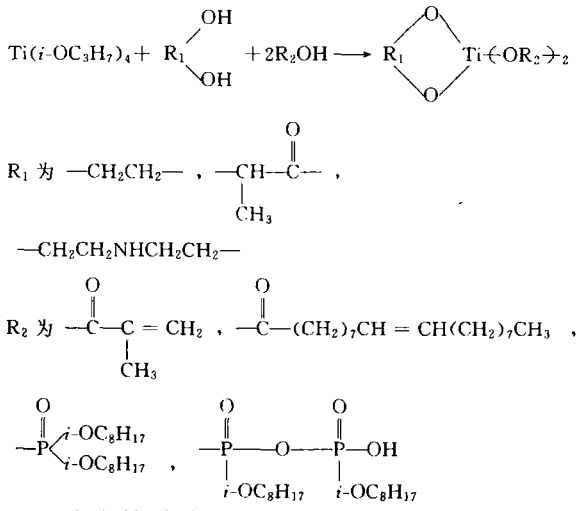
1.2 磷酸酯型钛酸酯的合成



在 a 反应中,磷酸与醇的反应是可逆的,通常反应很慢,而且反应进行到一定的时间后,反应物与生成物便达到平衡。为加快反应速度,提高生成物的产量,我们一是选用硫酸作催化剂;二是增大醇的用量;三是使用水分离器,尽快把反应中生成的水蒸出,破坏平衡,促使反应到

底。焦磷酸酯的合成是按 Moor 法^[2]完成的,它与制备磷酸酯相比,反应较易发生,而且没有副产物生成。这类钛酸酯在聚丙烯、硬聚氯乙烯、环氧树脂、醇酸树脂和聚硫、丁腈橡胶弹性体中有较好的应用效果。除具有钛酸酯偶联剂通常的优点外,用它处理过的填料能代替防火剂磷酸二氢胺产生防火效果。另外,这类钛酸酯还能与氢氧化铁生成防锈能力很强的焦磷酸钛酸铁,因此用它处理过的填料加在防锈涂料中效果更佳。这类钛酸酯比单烷氧型钛酸酯耐水性好,能用来处理一般干燥过的粘土、滑石粉等填料。

1.3 整合型钛酸酯的合成



这类钛酸酯是通过钛酸异丙酯与醇、羧酸

续表

类别	化 学 名 称	化 学 结 构	牌 号	
			化学所	国 外
磷 酸 酯 型	异丙基三(二异辛基焦磷酸基)钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array} \right)_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	KHT-201	TTOPP-38 KR-38S
	异丙基三(二异辛基磷酸基)钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array} \right)_3$	KHT-202	TTOP-12
	二乙酰基二(二异辛基焦磷酸基)钛酸酯	$\left(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right)_2-\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array} \right)_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	KHT-203	
整 合 型	二(二异辛基焦磷酸基)甲基羟乙酸钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array} \right)_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	KHT-301	KR-138S
	二(二异辛基磷酸基)钛酸乙二酯	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array} \right)_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	KHT-302	ETDOP-212 KR-238S
	二(二异辛基磷酸基)甲基羟乙酸钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array} \right)_2$	KHT-303	GTDOP-112
	二(二异辛基焦磷酸基)钛酸二乙胺二乙酯	$\text{HN} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array} -\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array} \right)_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ i\text{-OC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	KHT-304	
	二(甲基丙烯酸基)甲基羟乙酸钛酸酯	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	KHT-305	
	二(顺式十八碳烯-9-酰基)钛酸乙二酯	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	KHT-306	

2 实验部分


2.1 制备单烷氧型钛酸酯举例 KHT-103

将十二烷基苯磺酸 19.6 g (0.06 mol) 置于 100 ml 装有搅拌、冷凝和干燥管的三口瓶中, 在室温下滴加钛酸异丙酯 5.7 g (0.02 mol)。反应放热, 瓶壁逐渐有异丙醇回流液产生。滴加

完毕后, 瓶内温度上升到 87℃, 加热保持在 90℃ 下继续反应半小时, 减压抽净异丙醇, 得棕色粘稠液 21.4 g, 产率 99%。分解温度 290℃, 测钛含量^[3] 4.70%, 计算值为 4.43%。

红外光谱检测特征吸收峰(cm^{-1}):

(CH_3)₂CH— 2860, 2920(伸缩), 1320, 1350(弯曲); C—O 990; Ti—O 590, 640; O=S=O

1145;  1450, 1590; $-(CH_2)_n-$, 2880, 2950(伸缩), 1390(弯曲)。

2.2 制备磷酸酯型钛酸酯举例 KHT-201

称取钛酸异丙酯 11.4g (0.04 mol) 置于 100 ml 装有搅拌、冷凝和干燥管的三口瓶中, 在室温下滴加焦磷酸二异辛酯 45g (0.12mol)。反应微微放热, 滴加完毕后, 瓶内温度上升到 47℃, 加热到 90℃ 继续反应 1h, 冷凝管处的异丙醇回流液逐渐增多。减压抽净异丙醇, 得淡黄色粘稠液 51.5g, 产率 98%。分解温度 260℃, 测钛含量为 3.54%, 计算值为 3.65%。

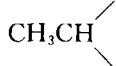
红外光谱检测特征吸收峰(cm^{-1}):

$(CH_3)_2CH-$ 2860, 2910(伸缩), 1320, 1380(弯曲); C-O 1020; Ti-O 590, 610; P=O 1150~1210; P-O-H 2340(伸缩), 1620(弯曲); P-O-P 780, 890, 980~1110 与 P-O-C、P-O-Ti 重叠; $-(CH_2)_7-$ 2880, 2950(伸缩), 1460(弯曲)。

2.3 制备螯合型钛酸酯举例 KHT-303

在室温搅拌下, 将磷酸二异辛酯 64.5g (0.2mol) 的一半量滴加到钛酸异丙酯 28.4g (0.1mol) 中。反应微微放热, 滴毕反应瓶内温度上升到 45℃。称取乳酸 9g (0.1mol), 滴加到上述反应液中, 滴毕瓶内温度略有上升, 反应液呈淡黄色透明粘稠状。继续将剩余的另一半磷酸二异辛酯滴加到此反应混合液中, 并慢慢加热到 85~90℃, 10min 后瓶壁可见异丙醇回流液产生, 反应物逐渐变浑浊。反应 1h 后, 减压抽净异丙醇, 得淡黄色膏状固体 74g, 产率 95%。分解温度 275℃, 钛含量 6.15%, 计算值为 6.16%。

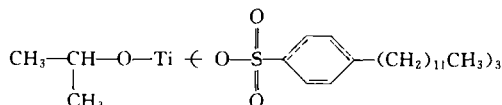
红外光谱检测特征吸收峰(cm^{-1}):

CH_3CH  2840, 2905(伸缩), 1310, 1390(弯曲); C-O 1000, 1040; C=O 1630; Ti-O 520, 610, 760; P=O 1200 与 P-O-Ti 重叠; P-O-C 920~1100; $-(CH_2)_8-$ 2850, 2940(伸缩), 1370, 1450(弯曲)。

2.4 钛含量的测定

称取 0.25g 左右的样品, 置于已灼烧过和已称重过的 25ml 坩埚中, 然后将 10ml 含有 2 滴浓硝酸的蒸馏水倾入上述样品中。在电热板上加热坩埚, 直到所有的水蒸发掉, 注意一定不能温度过高, 以免样品溅出来影响准确性。然后冷却, 再加入由 10ml 蒸馏水和 2ml 浓硝酸配制好的溶液, 慢慢将水蒸干后, 在 600~650℃ 灼烧 1 小时, 冷却, 称取残留物的重量。

示例: KHT-103 钛酸酯的分子结构为



	$M_w = 1081.9$	Ti = 4.43%
样品重, g	0.2321	0.2697
灼烧后失重, g	0.2140	0.2484
TiO ₂ 重, g	0.0181	0.0213
Ti 在 TiO ₂ 中重, g	0.01084	0.01276
Ti 在样品中含量, g	4.67	4.73
取平均值	4.70	

3 参考文献

- 1 News in Surface Treatments, *Plastics Technology*, 1984, 30(8):110
- 2 Moore. U.S.P. 2947774
- 3 Speer B J. *J. Org. Chem.*, 1949, 14:655

The Synthesis and Application of Titanate Coupling Agents

Lu Kaijuan, Shen Huimiao, Wang Tianyong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Summary The synthesis of three titanate coupling agents were synthesized, their applications and their functioning mechanism were briefly discussed.

Key words Coupling agent, Monoalkoxy - titanates, phosphato - titanates, Chelating titanates