第7卷 第2期 复合材料学报 Vol.7 No.2
1990年 6月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA June 1990

红外差示光谱法在复合材料界面反应研究中的应用

王素琴 庞瑶华 陈德芳 邓光琪

(西安交通大学化学化工系)

摘要：本文以红外差示光谱法从化学键的角度对偶联剂与几种复合树脂常用填料的相互作用以及树脂基体间的相互作用予以探讨，为复合树脂的制备中如何选择填料以获得强度高、性能好的牙科材料提供了研究方法和理论依据。

一、前 言

为了改善牙科用复合材料的性能，同时又可降低其价格，在许多牙科用复合材料中正在采用各种粉状无机填料。若填料的耐磨性至少与基体相等，则可使用偶联剂处理填料，以提高树脂基体与填料结合的强度，提高复合材料的耐磨性[1]。在牙科中常常采用粉状无机填料，而硅烷偶联剂可以作为一个预渍浸剂涂覆于填料基材上[2]。有人发现，复合树脂内不同填料经硅烷偶联剂处理后得到不同性能的复合材料[2]。因此，进一步研究硅烷偶联剂与各种填料间的相互作用对于研制耐磨性能好、更符合人体生理要求的牙科用复合材料有重要的实际意义。

采用红外差示光谱法对偶联剂与填料、树脂基体的结合作用进行研究已有不少报道[4][5]，近年来使用付立叶变换红外光谱仪 采用专用微机的谱图数字差减法，可以进行直接的定量测定，特别是对于偶联剂的Si-OH基团和其它无机基团更为方便[6]，因而能采用此法来考查填料表面与偶联剂之间的相互作用。其专用软件可以保证某些误差如样片厚度不匀的影响减到很小[7]。

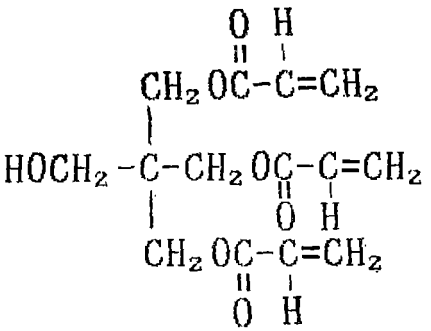
我们用红外差示光谱法从化学键的角度对硅烷偶联剂KH-570与几种填料及PETA树脂间的相互作用进行探讨，得到了满意的结果。

二、实 验

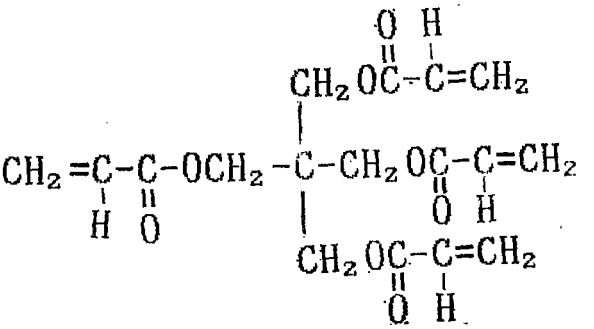
本实验以PETA为基料，BPO为引发剂，N,N-二羟乙基对甲苯胺为促进剂（以下简称“胺”），KH—570为偶联剂，填料分别为Si_3N_4(1.4μ)，Al_2O_3粉(15μ)，SiO_2粉(15μ)按一定配方处理后进行研究比较。

本文1989年5月24日收到

PETA是一种混合物，主要成份为四羟甲基甲烷三丙烯酸酯和四羟甲基甲烷四丙烯酸酯，分子结构如下：

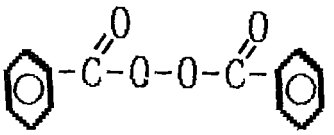


四羟甲基甲烷三丙烯酸酯

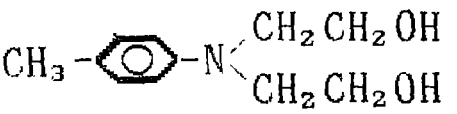


四羟甲基甲烷四丙烯酸酯

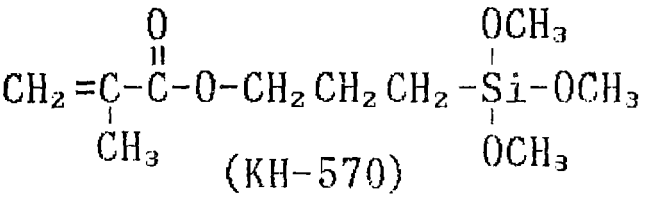
BPO（过氧化苯甲酰）、促进剂“胺”、KH-570(γ-甲基丙烯酸酯丙基三甲氧基硅烷)，分子式分别为：



(BPO)



“胺”



(KH-570)

测试仪器：

①美国Nicolet公司10MX付立叶变换红外光谱仪，分辨率为2cm^{-1}，带有相应软件进行数据处理和操作控制，终端为打印机及绘图仪。用He-Ne激光保证采样精度为0.01cm^{-1}

②美国PE公司AD-2B型电子天平，精度百万分之一

③填料的处理及KBr样片的制作

先将KH-570配成0.5%的乙醇溶液分别浸泡Si_3N_4、Al_2O_3和SiO_2粉，使偶联剂在填料表面包涂，凉干后备用。

在电子天平上分别精确称取KBr 200mg，处理好的填料试样0.25mg，固定操作人员，同样条件下研磨，在7吨/cm^{2}压力下压成KBr样片，红外光谱仪扫描1分钟，得红外光谱图。

三、实验结果和讨论

1.偶联剂和各种填料间化学键的形成

(1) 为了证实偶联剂KH-570和Si_3N_4填料间的相互作用，我们将用偶联剂处理好的Si_3N_4按上述条件精确制成KBr样片，红外光谱仪测试，谱图如1-a所示。

再将第一次取样后所余的已用KH-570包涂的Si_3N_4粉在120℃下烘烤2小时，如前精确制成KBr样片，进行红外测试，谱图如1-b所示。图1-c为热处理前后的差示光谱图*，即(1-b)－(1-a)。

两者相减的目的是为了扣除KH-570原有的Si-O键吸收谱带，从而显示经热处理后即硅烷与填料作用后新的吸收谱带。由图1-c可知，1030cm^{-1}，956cm^{-1}，945cm^{-1}吸收带是硅烷偶联剂与Si_3N_4相互作用后产生的，说明Si_3N_4经KH-570热处理后在Si_3N_4与KH-570的界面确有化学键生成。1030cm^{-1}峰应归属为Si-O键的吸收。

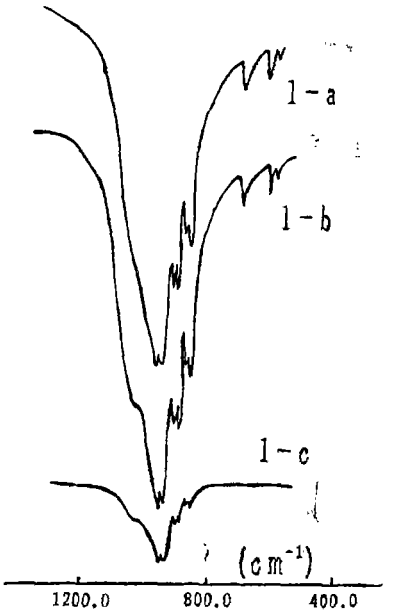


图1 Si_3N_4与KH-570作用的差示光谱

*10MX仪系用吸收度相减后，再以透射率作图，以下同

(2)为了证实偶联剂与Al_2O_3间的相互作用，我们按与(1)相同的操作步骤得到包涂KH-570的Al_2O_3的红外谱图，如图2-a所示。同样，得到包涂KH-570的Al_2O_3经热处理后的红外谱图，如图2-b所示，作差减得到热处理前后的差示光谱，即(2-b)－(2-a)，如图2-c所示。

由图2-c可以看出，Al_2O_3经KH-570热处理前后在谱带吸收方面无明显变化。

(3) 填料SiO_2与偶联剂的相互作用如下。按与上述(1)、(2)相同的方法对SiO_2进行硅烷化处理，可以得到包涂有KH-570的SiO_2的红外谱图3-a；包涂KH-570的SiO_2经热处理后的红外谱图3-b；包涂KH-570的SiO_2热处理前后的差示光谱图即(3-a)－(3-b)，如图3-c所示。

由图3-c可以看出，1080cm^{-1}吸收谱带是硅烷与SiO_2相互作用后产生的，说明SiO_2经KH-570热处理后在二者的界面确有化学键生成，1080cm^{-1}峰应归属为Si-O-Si键的吸收。

从KH-570与三种无机填料相互作用前后红外光谱图的对比可以看出硅烷偶联剂在与无机填料作用时，的确生成了Si-O-Si键，进一步说明硅烷作为偶联剂的主要原因之一，在于其分子的一端含有水解的基团或元素（此处为甲氧基）。因此，当它和无机填料表面的少量水反应时，生成硅烷醇基团（$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH$），这种基团再进一步反应时能脱水生成$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$

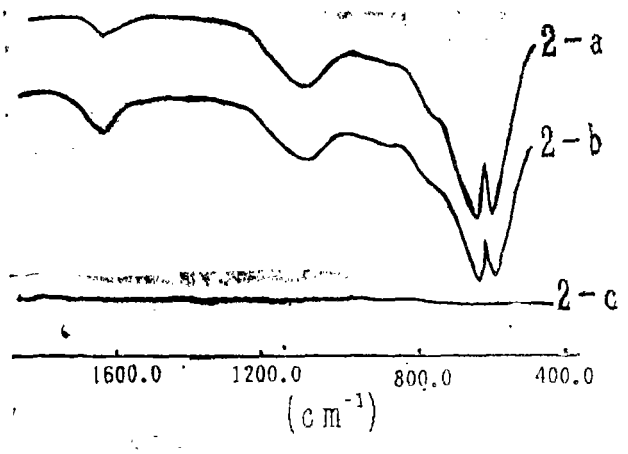


图2 Al_2O_3与KH-570作用的差示光谱

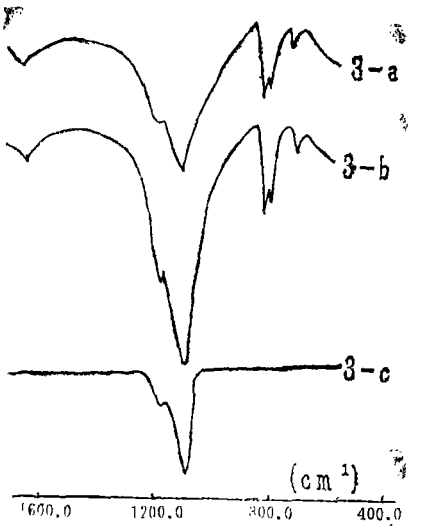


图3 SiO_2与KH-570作用的差示光谱

$\overset{|}{\underset{|}{Si}}$—键。

2. 偶联剂与树脂基体的相互作用

为了观察偶联剂与树脂基体的作用，我们先作了KH-570和PETA树脂的红外光谱图（KBr涂片），如图4-(A)，4-(B)所示。

然后将PETA、BPO、"胺"和KH-570按实验需要配方，在KBr片上涂膜，用原位测定方法，观察树脂在固化过程中的变化。先测得图5(A)，10分钟后测得图5(B)，3小时后测得图5(C)，24小时后测得图5(D)。

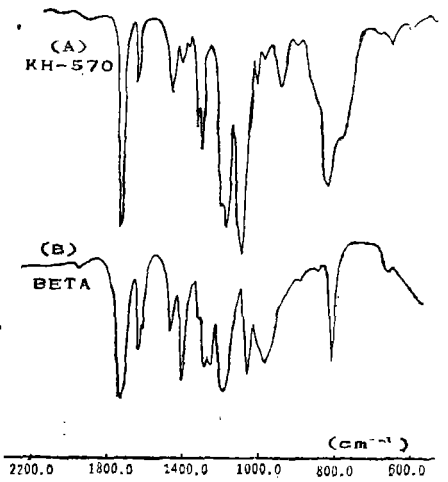


图4 (A) KH-570红外光谱图 (B) PETA红外光谱图

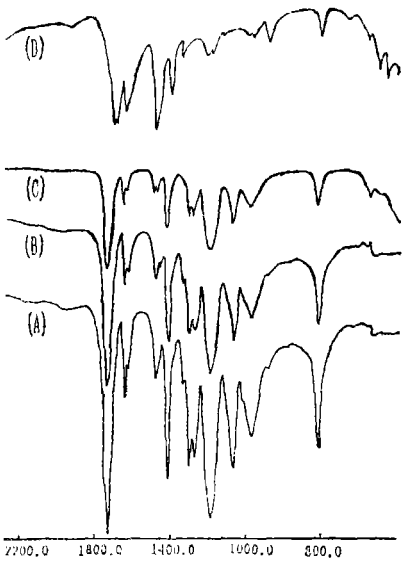


图 5

根据化学键理论，不饱和的聚酯应能与硅烷偶联剂中的烯烃共聚，事实上由图5可观察到988cm^{-1}（归属为烯键）随时间的增加而减小，也就是说PETA树脂中的不饱和成份与偶联剂KH-570中的甲基丙烯酸酯中的不饱和成份大部份消失，这说明含甲基丙烯酸官能团的硅烷在树脂固化过程中发生了聚合。在图5中羰基频率由1730cm^{-1}位移到1680cm^{-1}，该位移可认为是硅烷与PETA发生了共聚反应的结果。此外，1458cm^{-1}、810cm^{-1}均有明显变化。

四、结　　论

1.偶联剂处理某些无机填料，在高强度牙科材料的研制中起着重要作用，红外差示光谱显示出硅烷偶联剂KH-570与Si_3N_4和SiO_2生成Si-O-Si共价键，因而它与无机物的表面很好地亲和。

用付立叶变换红外光谱仪追踪偶联剂和基质树脂间的相互作用发现，偶联剂中的有机官能团在树脂固化期间与树脂发生了共聚反应，成功地揭示了复合材料中硅烷偶联剂的粘接机理。偶联剂起着以主价键使无机填料与树脂相互结合的桥梁似的作用，因而导致最强的界面结合，从而更好地发挥了Si_3N_4和SiO_2的填料作用。

2.本文从偶联剂的键合偶联作用得出，使用Si_3N_4和SiO_2作填料的复合材料的强度大大优于用Al_2O_3作填料的材料。但对于最后制成的复合材料来讲，树脂基体、填料的粒度、晶形等型式以及使用的温度要求、配制工艺、硅烷涂覆的方法等对得到最优强度来讲都有重要的意义。在牙科临床使用中，如何决择，应由其综合效果来考虑。

参 考 文 献

〔1〕H.S.卡茨，J.V.米路西凯，《塑料用填料及增强剂手册》，化学工业出版社，21，29，1985

〔2〕E.P.普罗德曼，《聚合物基体复合材料中的界面》，中国建筑工业出版社，121，1980

〔3〕于欣毅等，填料和粘接辅助剂在EB复合树脂与Ni-Cr合金粘接中的作用，中国生物医学工程学报，Vol.7，No.1(1988)

〔4〕H.Ishide，J.L.Koenig，Polym.Eng.Sci.，18，128(1978)

〔5〕于欣毅等，偶联剂KH-570在金属—树脂粘接中作用机理的红外光谱分析，中华医学口腔杂志，Vol.22，No.4(1987)

〔6〕E.P.普罗德曼，《硅烷和钛酸酯偶联剂》，上海科学技术文献出版社，4，121，1987

〔7〕沈德言，红外光谱数据处理方法的进展及其在高分子研究中的应用，光学与光谱技术，(1)，54，1987

A STUDY OF INTERFACIAL REACTION IN RESIN-MATRIX COMPOSITES USING INFRARED SUBSTRACTION SPECTROMETRY

Wang Suqin Pang Yaohua
Chen Defang Deng Guangqi

Department of Chemistry and Chemical Engineering
Xi'an Jiaotong University

ABSTRACT

In this paper the interaction between couplant, filler, which are often used for several types of resins, and resin matrix in composite materials is studied using the infrared substraction spectrometry in terms of chemical bond. A technique and a theoretical basis are presented for choosing the filler required for preparing dentist composite materials with high strength and other good behaviour.

复合材料文摘:

J. Composite Materials

Vol.21, No.1 (1987), p.2, p.14, p.36, p.49, p.68, p.81

加载周期对石墨/环氧复合材料疲劳寿命与损伤的影响

研究了石墨/环氧复合材料频率和应力水平在疲劳试验中的影响。当以0.01～10Hz的频率测定频率与初始动态弹性模量的关系时，根据以应变为变量的损伤模型公式，以不同频率控制应力和以相同应变不同应力控制频率二者的结果相一致，与实验结果也相吻合。模量低10%将使寿命降一级。也有可能从蠕变应变预测寿命。但是，疲劳与蠕变的组合如果只用加算的方法则得不出结果，这个问题还没有得到解决。

汽车用SMC材料单搭接接头胶接强度和破坏形态的非破坏评价

用反应性聚氨酯胶接SMC单搭接接头，对胶接强度与胶接条件的关系进行了非破坏评价。

（下转18页）