第2卷 第4期 复合材料学报 Vol. 2 No. 4
1985年12月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA December 1985

硅烷偶联剂与SiO_2表面化学反应的研究

华东化工学院
吴叙勤 甘树榜 張元民

摘 要

本文用气相色譜和傅里叶紅外光譜直接检測了作为玻璃纤維模型的气象沉积SiO_2与硅烷偶联剂$-CCl_4$体系所进行的反应。证明了这两相間的界面上存在着化学反应，存在着以化学鍵相联接的界面层結构。从实驗結果推断出，硅烷偶联剂本身經均縮聚反应后，生成$-Si-O-Si-$鍵的紅外吸收峰在1056～1063cm^{-1}，而硅烷偶联剂与气相沉积SiO_2上硅羟基发生共縮聚反应后生成的$-Si-O-Si-$鍵紅外吸收峰在1105～1120cm^{-1}。

一、引 言

在纤维增强聚合物的复合材料中，纤维与聚合物两相之间的界面具有重要研究价值[1]。七十年代以来，不少学者就偶联剂在界面上的偶联机理竟相发表文章[2,3,4]，但均缺乏对界面上化学反应直接鉴证的报导。1978年$H.\ Ishida$及$J.\ C.\ Koenig$[5]曾利用气相缩聚SiO_2作为玻璃纤维模型与乙烯基三乙氧基碳烷（$VTES$）的水溶液或齐聚物作用，藉红外光谱证明SiO_2与$VTES$之间存在着共价鍵。但由于这一结果来自产物的红外光谱，所以不能说明界面上发生缩合反应的化学过程，更不能检测到缩合反应中产生的低分子。因此严格讲来尙有不足之处。

为了进一步证明和探索界面上化学鍵的联结问题，我们采用表面积为290m^2/g的气相沉

本文1985年4月收到

积SiO_2作为纤维模型，以一种新的无干扰的CCl_4溶液反应体系，采用气相色谱与傅里叶红外光谱相结合的方法，直接检测了SiO_2表面上硅羟基与偶联剂所发生的化学反应及反应生成物，有力地证明了界面上存在着化学键桥联结的事实。

二、实驗部份

（一）仪器与试剂

1. 102G型国产层析仪。流动相：氢气；流速为20ml/min。固定相：载体为经$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$硅烷处理后的上海试剂厂101白色硅藻土；固定液为高苯基含量的硅油Ⅲ。柱温150℃。

2. TBⅡ型日本岛津热天平。升温速率：10℃/min；气氛：静止的空气。

3. $IFS-113V$型傅里叶红外光谱，分辨率4cm^{-1}；扫描累加100～500次。

4. $SE-580$型红外光谱仪。

试剂

1. 乙烯基三乙氧基硅烷（$VTES$），

$$CH_2=CH-Si-(OC_2H_5)_3;\quad BP\ \ 54℃(0.9mmHg)$$

2. 苯胺甲基三乙氧基硅烷（$BMES$），

$$PhNH-CH_2-Si-(OC_2H_5)_3;\quad BP\ \ 128℃(1.5mmHg)$$

3. γ-一氨丙基三乙氧基硅烷（APS），

$$NH_2-C_3H_6-Si-(OC_2H_5)_3;\quad BP\ \ 100℃(0.9mmHg)$$

4. α-甲基丙烯酸甲酯基三乙氧基硅烷（NES），

$$CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-Si-(OC_2H_5)_3;\quad n_{25}=1.4295。$$

5. 气相沉积SiO_2和CCl_4等均为试剂纯。

（二）实验步骤

1. SiO_2-CCl_4-有机硅烷反应体系：将SiO_2置于不锈钢密闭容器内，在真空度$<1mmHg$下缓慢加热至400℃，维持6小时，保持密闭下自然冷却至室温，用注射器注入CCl_4和有机硅烷，再加热至110℃达规定时间后，即作为悬浮液试样，置于1mm厚的红外吸收池中进行红外检测。

2. 红外固体试样：将经反应后的SiO_2-CCl_4-偶联剂体系，用离心机分离出SiO_2，沉淀物用CCl_4洗涤三次，真空室温干燥后，以KBr压片法制成直径为10mm的红外圆片试样，作傅里叶转换红外光谱的测定。经离心分离后的清液作气相色谱试样。

三、实驗結果和討論

（一）气相SiO_2的表面结构

SiO_2表面含有大量硅羟基$\equiv SiOH$，能吸附游离水份，但这些吸附水将随热处理温度

的上升而逐步脱附。图 1 表明当 SiO_2在热天平中受热时，至 130℃ 处出现游离水份几近殆尽的第一转折点。至 390℃ 处出现的第二转折点是羟基间产生缩合进一步释放出水分子所致。这一过程直至520℃时才告平衡。为了消除游离水份和尽量保留足量硅羟基，对 SiO_2 的热处理温度选择为400℃。试样热处理前后的红外光谱对比见图 2 。从此图可见吸附有游离水份的SiO_2在3370cm^{-1}处产生一很宽的吸收峰，而经 400℃ 处理后随游离水份的消失，由水分子引起的氢键也随之减少，故 $\equiv SiOH$ 的尖锐强吸收峰移向高波数 3700cm^{-1} 处。3700～3000cm^{-1}间存在另一较宽的吸收峰，这说明除了有游离的单纯 $\equiv SiOH$ 外，还有由 $\equiv SiOH$分子间形成的氢键缔合，故导致在低波数又产生了这一吸收峰。经400℃处理后的 SiO_2表面，用$Bascom$[6]介绍的从红外光谱图中测定水份的方法进行计算，可得到水分子仅占表面硅羟基浓度 5 %以下的结果。所以对实验已不产生严重干扰的后果。

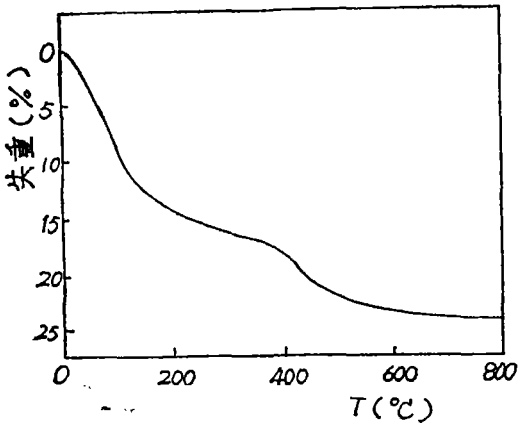


图 1　SiO_2的热失重曲綫

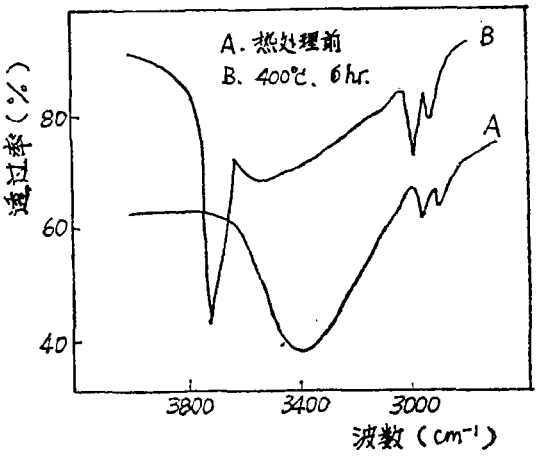


图 2　SiO_2 热处理前后的紅外光譜
（为防止試样吸附水份，IR譜测定系在 CCl_4悬浮液中进行）

（二）硅羟基与有机硅烷的化学反应

经热处理后，SiO_2 表面的硅羟基具很高活性，一经与空气接触将立即吸附水份，故当研究其反应活性时必需置于无水的惰性介质（本文用 CCl_4）中进行。图 3 是有机硅烷 $VTES$在CCl_4中加热至150℃前后溶液的色谱图，从此图上 A和B二条曲线完全一致，可说明即使在150℃高温下，$VTES$和 CCl_4 相互间也很稳定不发生化学反应。在$VTES$—CCl_4 体系中，加入 SiO_2进行反应（110℃、20分钟）前后澄清液的色谱图和图 3 类似。当 $VTES$和SiO_2的表面硅羟基相遇后，即发生缩合而释放出乙醇，消耗了 $VTES$，表现在图 4 的B上乙醇峰产生和$VTES$峰降低。如延长反应时间使之继续进行反应，则 $VTES$峰将逐渐再行降低而至消失，乙醇峰将逐步升至最高值。同样，以其它偶联剂 $BMES$，APS，NES等取代$VTES$与CCl_4—SiO_2组成反应体系，则得到的结果如图 5 所示，可见与图 4 基本一致。由此证明硅烷偶联剂与硅羟基发生了式（1）的缩合反应，并可一直进行至硅烷消耗殆尽时为止，而与硅原子相联结的有机基团R对缩合反应无显著影响。反应

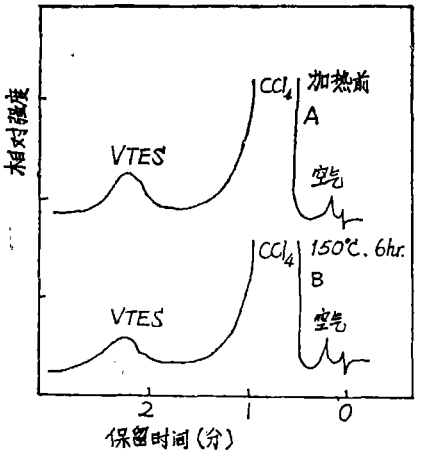


图 3　$VTES$和CCl_4在加热前后的色譜图

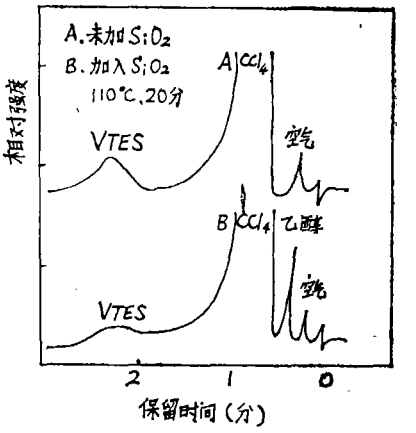


图 4　$VTES—CCl_4—SiO_2$反应体系的色譜图

后，在界面上生成了具不同有机基团的有机硅界面层。又因在色谱图中未发现除乙醇外的

$$n\equiv SiOH+(E_tO)-Si-R\longrightarrow$$

$$(\equiv Si-O-)_nSi(R)-(OE_t)_{3-n}+nE_tOH \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$n=1,2,3.$　　R为四种偶联剂中的任一种有机基团。

其它新波峰，故可推断硅烷中仅是 OE_t 基团与硅羟基反应，形成了化学键，而R基团保留在原硅烷分子上。为了进一步探求硅羟基的变化，故将经反应后的 SiO_2经离心分离，使之沉淀，并作红外光谱检测。由此得到图 6 的对比结果，此图说明经热处理后形成的游离硅

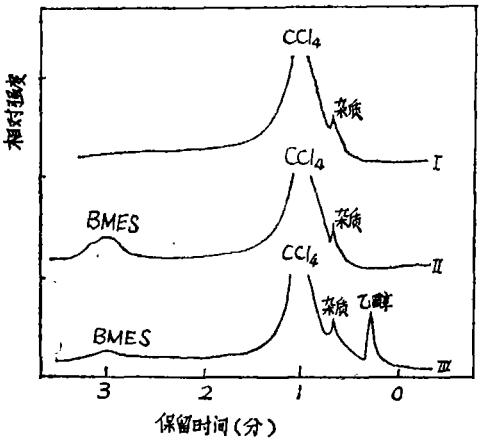


图 5　$BMES-CCl_4-SiO_2$反应体系

Ⅰ：实驗用的CCl_4

Ⅱ：加入SiO_2前

Ⅲ：加入SiO_2，110℃,20分钟后

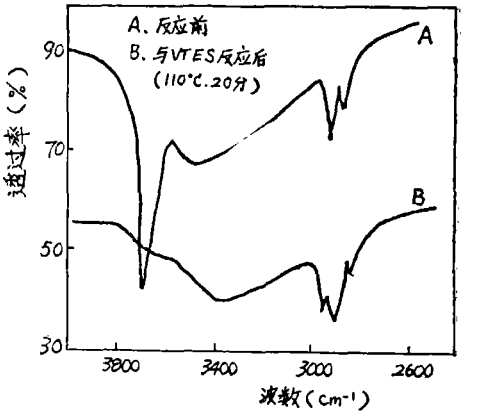


图 6　SiO_2与硅烷反应前后的紅外光譜（固体試样）

A．反应前　　B．与$VTES$反应后（110℃，20分钟）

羟基3700cm^{-1}的强吸收峰（见曲线A），反应后已告消失（见曲线B），此外在2960cm^{-1}处出现一新的CH吸收峰，估计系由$\equiv SiOH$与硅烷偶联剂形成了化学鍵联接的界面层，在界面层上存在着有机基团之故。

（三）SiO_2硅烷界面层的结构

SiO_2表面与硅烷反应形成了界面层，随着偶联剂的不同，其界面层的结构也随之发生变化。

1. $VTES-CCl_4$体系与SiO_2作用后形成的界面在无水条件下，从色谱图(见图4)上可知，当偶联剂与SiO_2的硅羟基进行缩合而释放出E_tOH后，即生成了$-Si-O-Si-$界面层。有关此界面层的结构表征，可凭藉SiO_2与偶联剂作用前的图7—A和作用后的图7—B红外光谱进行相减，所得的红外差减光谱为图7—C，从此图上可见除1605，1410，1277，545等$C=C$，$=CH_2$，$-CH_2-$，$-CH=$碳氢吸收峰外，尚存在着1105cm^{-1}的$-Si-O-Si-$强吸收峰。由于该反应是在非水体系中进行，偶联剂本身不产生均缩聚反应，所以此1105cm^{-1}的吸收峰将是SiO_2表面上的硅羟基（$\equiv SigOH$）和硅烷分子上的硅氧烷基（$\equiv Siv-OE_t$）在界面上共缩聚后产生的结果，即$\equiv Sig-O-Siv\equiv$化学鍵的吸收峰。

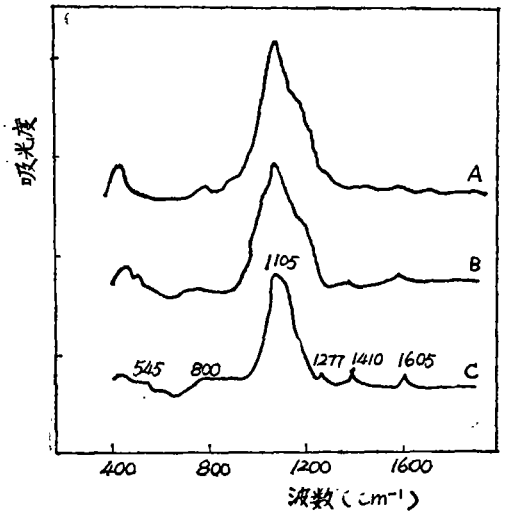


图7　SiO_2与$VTES-CCl_4$体系作用前后SiO_2的紅外光譜（悬浮液試样）
A：作用前
B：作用后，再經眞空干燥
C：$B-A$的差減紅外光譜

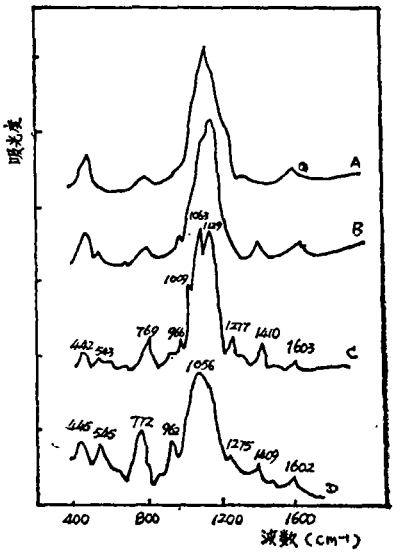


图8　SiO_2与$VTES-H_2O$体系作用前后SiO_2的紅外光譜（固体試样）
A：作用前　　B：作用后
C：$B-A$的差減紅外（$FTIR$）光譜
D：10%$VTES$水溶液水解后的凝聚物（即均聚物）

2. $VTES-H_2O$体系与SiO_2作用后形成的界面

图8—B是$VTES-H_2O$体系与SiO_2作用后的红外光谱，图8—A是作用前的红外

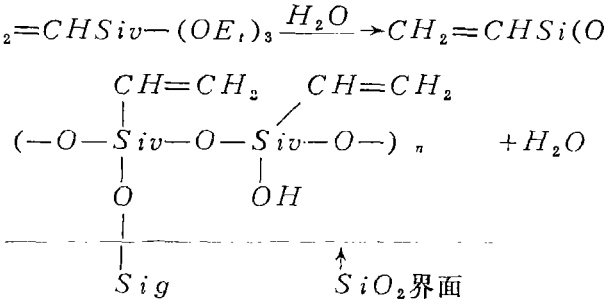
光谱，当二者相减后得差减红外光谱图 8—C，此图形状与 $Ishida$[5]所得者相似。因反应体系中存在水分子，界面上就必然存在着$VTES$水解后的缩聚物，故其 $FTIR$ 图谱较图 7—C复杂。除与水解均缩聚物图 8—D甚为相似，存在着 1603，1410，1277，900，769，543 cm^{-1} 等波数的吸收峰外，还在—Si—O—Si—的红外吸收波段上同时出现 1063，1120 cm^{-1}两个强吸收峰。这说明界面上除存在$VTES$水解后形成的均缩聚物外，尚存在—Siv—O—Sig—结构。对照图 7—C和图 8—D即可很易推断出硅烷偶联剂均缩聚物的硅氧键—（Siv—O—Sig）—吸收峰在1063cm^{-1}处，而共缩聚的硅氧键—（Si—$OSig$）—在1120cm^{-1}处。

以上结果也说明对玻纤增强聚合物的复合材料，使用硅烷水溶液处理玻纤时，硅烷也同样和玻璃表面的硅羟基发生共缩合反应，形成了以化学键桥联结的界面层。

表 1 对比了这两种界面层结构的异同点，从吸收峰的归属可见，当用偶联剂—H_2O体系时，其反应过程和界面结构呈Ⅰ型，界面上存有偶联剂本身的均缩聚物。当用无水的偶联剂—CCl_4体系时，则反应过程和界面结构呈Ⅱ型，界面上存在着与$VTES$偶联剂类似的—Siv—CH=CH_2结构

Ⅰ型：

$$CH_2{=}CHSiv{-}(OE_t)_3 \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CHSi(OH)_3 \xrightarrow{\equiv SiOH}$$



Ⅱ型：

$$nCH_2{=}CHSiv{-}(OE_t)_3 \xrightarrow[CCl_4]{3\equiv SigOH}$$

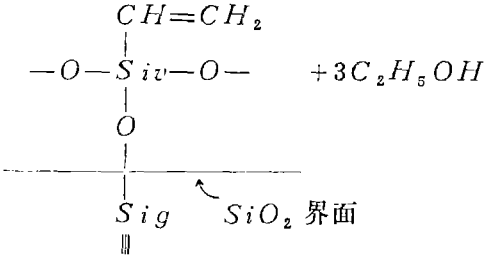


表1 用VTES处理SiO_2后的红外吸收峰的归属

化学鍵結构	紅外吸收峰波数			
	$VTES$[4][7]偶联剂	$VTES$均聚物	$VTES—H_2O—SiO_2$的界面	$VTES—CCl_4—SiO_2$的界面
$\nu(C=C)$	1602	1602(w)	1603(w)	1605(w)
$\delta(=CH_2)$	1411	1411(m)	1410(m)	1410(m)
$\delta(-CH)$	1277	1277(w)	1277(w)	1277(w)
$\nu_{as}(Siv—O—Sig)$	/	/	1120(s)	1105(s)
$\nu_{as}(Siv—O—Siv)$	/	1056(s)	1063(s)	/
$\nu(SiOH)$	/	880(m)	900(m)	/
$\nu(SiC)$	775	772(m)	769(m)	800
$\delta(-CH=)$	545	545(m)	543(m)	545

四、結 論

1. 从气相色谱中直接观察到气相沉积SiO_2表面的硅羟基与硅烷偶联剂上的烷氧基之间所发生的表面化学缩合反应，并由此证明生成了化学鍵桥相联结的界面层。

2. 由傅里叶红外差减光谱中证明了硅羟基与偶联剂—H_2O体系或与偶联剂—CCl_4体系发生反应后，生成的界面层其结构不同，前者近似于偶联剂水解后的均聚物，后者近似于偶联剂的本身。

3. $VTES$水解均缩聚物的—$Siv—O—Siv$—鍵红外吸收峰在1056～1063cm^{-1}。而$VTES$与SiO_2上硅羟基缩合而成的—$Siv—O—Sig$鍵的红外吸收峰在1105～1120cm^{-1}处。

参 考 文 献

[1] Plueddermann, E. P., "Interfaces in Polymer Matrix Composites", Academic Press, Vol.6, (1974), 2-28.

[2] Witt, R. K., "Historical Background of the Interface Studies and Theories", J. Adhesion, 2, (1970), p.134.

[3] Hair, M. L., Hertle, W., "Reactivity of Boria-Silica Surface Hydroxyl Groups", J.Phy. Chem., 77, (1973), p.1965.

[4] Ishida, H., Koenig, J. L., "An Investigation of the Coupling Agent/Matrix Interface of Fiberglass Reinforced Plastics by FTIR", J. Polym. Sci. Phys., 17, (1979), 614-626.

[5] Ishida, H., Koenig, J. L., "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Silane Coupling Agent/Porous Silica Interface." J. Colloid & Interfaae Sci., 64, (1978), 555.

[6] Bascom. W., "An Infrared Spectroscopy Study of Water Absorption at the Silica-Carbon Tetrachloride Interface", J. Phy. Chem., 76, (1972), 3188.

[7] Sadtler Research Laboratorier, "Sadtler Infrared Spectra", Prism (1980), 3018.

[资料]

碳纤维的分类及代号

碳纤维以人造絲、聚丙烯腈、瀝青等为原料。主要从力学性能，特别是拉伸強度及拉伸弹性模量来看，碳纤維制品有以下习慣分类和代号：

＊通用类（GP）

＊高性能类（HP）

高強度型、高延伸型、超高強型等；

中弹型、高弹型、超高弹型等。

但这些叫法并没有明确的定义。鉴于随着制造技术的进步而力学性能水平不断提高和新型纤維不断被开发这种现状，日本碳纤維墨談会建議以下分类方法：

根据新分类法，碳纤維的分类用 $UXYV$ 表示，分别表示是碳质还是石墨质（U）、強度水平（X）、弹性模量水平（Y）、原料前驅物质的种类（V）。其中

U：C——碳质（最高处理温度低于2000℃）

G——石墨质（最高处理温度高于2000℃）

X：抗拉強度的水平

1——1500MP_a以下

2——1500～2500MP_a

3——2500～3500MP_a

4——3500～4500MP_a

5——4500～5500MP_a

6——5500MP_a以上

（转14页）

ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA

(Quarterly)

Volume 2 *Number* 4 *December* 1985

A STUDY OF SURFACIAL REACTION BETWEEN SILANES AND FUMED SiO_2

Wu Xuqin, Gan Shubang and Zhang Yuanmin

East China Institute of Chemical Technology, Shanghai, China

(Received April 1985)

Abstratct

The chemical reaction occured between the surfaces of silica, as a model of glass and silanes-H_2O system(or silanes-CCl_4 system), has been directly detected by chromatography and Fourier Transform Infrared Spectra. This strongly proves the existence of chemical reaction on the interface between these two phases, that is to say, the interfacial structure bonded by chemical bonds. From experimental results it can be inferred that the -Si-O-Si- bond, IR absorbing peak 1056-1063 cm^{-1}, appears by the homo-polycondensation reaction of silane itself. Then, the -Si-O-Si bond, IR absorbing peak 1105-1120cm^{-1}, appears by the co-polycondensation reaction detween silane and the fumed SiO_2.

THEORETICAL PREDICTION OF CURE BEHAVIOR OF EPOXY-RESIN-IMIDAZOLE-SiO_2 SYSTEM

He Pingsheng, Li Chune and Zhao Lu

University of Science and Technology of China, Hefei, China

(Received Jan. 1985)

Abstract

The nonequlibrium thermodynamic fluctuation theory has been used to predict the cure behavior of epoxy-imidazole-SiO_2 system at various temperatures and various SiO_2 filler loadings. There exists good agreement between the theoretical predictions and experimental results obtain-