复合材料学报 第19卷 第4期 8月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 4 August 2002

文章编号: 1000-3851(2002)04-0096-05

# HAC/PVA基MDF材料中偶联剂作用机理研究

李北星[1], 张文生[2]

(1. 武汉大学 水电工程系, 武汉 430072; 2. 中国建筑材料科学研究院, 北京 100024)

**摘 要:** 研究了在HAC/PVA基MDF复合材料中掺入硅烷偶联剂对其抗折性能和耐水性的影响, 并用XPS方法研究了V-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(A-174™)与铝酸一钙($CaAl_2O_4$)之间所进行的化学反应, 据此探讨硅烷偶联剂在MDF复合材料中的增强与改善耐水性的机理。

**关键词:** MDF复合材料; 耐水性; 偶联剂; 机理

**中图分类号:** TQ172 **文献标识码:** A

## MECHANISMS OF SILANE CROSS-COUPLING AGENT IN HAC/PVA BASED MACRO DEFECT FREE COMPOSITE MATERIALS

LI Bei-xing[1], ZHANG Wen-sheng[2]

(1. Department of Hydroelectric Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China;
2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: This paper studied the effect of silane coupling agents on the flexural properties and water resistance of HAC/PVA based macro defect free (MDF) composites. The chemical interaction between V-methacryloxypropyl trimethoxy silane (A-174™) and monocalcium aluminate ($CaAl_2O_4$) was also studied using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The SiOH group in A-174™ reacted with M-OH group in the surface of $CaAl_2O_4$ to form M-O-Si- bond (M= Ca, Al) in a condensation reaction. A new Ca($2p_{3/2}$) signature at 347.65ev or Ca($2p_{1/2}$) signature at 350.85ev and a new Al(2p) signature at 73.90ev were associated with the formation of the new bond. Accordingly, the authors proposed the chemical reaction model of the silane cross-coupling agent at HAC/PVA interface and the mechanism of the silane cross coupling agent in increasing the strength and improving the water resistance of HAC/PVA based MDF composites.

Key words: macro defect free composites; water resistance; cross-coupling agent; mechanism

无宏观缺陷(MDF)水泥是20世纪80年代初诞生的一种具有优异力学性能的无机-有机复合材料, 其抗折强度、断裂韧性分别比普通水泥浆体高十几倍和几十倍[1], 目前还没有任何水泥浆体的力学性能可与之媲美。但当这一复合材料置于潮湿环境或浸于水中, 其力学性能将大幅度下降[2], 使其应用受到极大限制。

文中报道了在高铝水泥/聚乙烯醇(HAC/PVA)基MDF复合材料中添加硅烷偶联剂, 可以制备抗折强度大于170 MPa、耐水性显著改善的MDF复合材料。为了解释硅烷偶联剂在HAC/PVA基MDF复合材料中的作用, 还通过XPS方法着重研究了硅烷偶联剂与$Ca_2AlO_4$之间的化学反应。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料

$CaAl_2O_4$单矿由分析纯试剂$CaCO_3$和$Al_2O_3$按克分子比1∶1配料, 在1350 ℃下保温2 h煅烧而成。烧制的$CaAl_2O_4$单矿磨细至通过400目筛, 放入干燥器中备用。

收稿日期: 2000-10-20; 收修改稿日期: 2001-01-02
基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目(9449702)
作者介绍: 李北星(1970), 男, 博士, 副教授, 主要从事水泥基复合材料方面的研究。

表 1 硅烷偶联剂对 MDF 复合材料抗折强度和耐水性的影响

Table 1 Effect of silane coupling agents on the flexural strength and water resistance of MDF composites

| Silane coupling agent | Flexural strength immersed in water at 20 ℃ / MPa | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 d | 7 d | 14 d | 28 d | 56 d |
| | 149.6 | 116.4 | 111.4 | 87.7 | 76.0 |
| A-172 | 157.5 | 151.2 | 148.2 | 133.6 | 123.8 |
| A-174™ | 172.7 | 168.5 | 166.5 | 153.7 | 147.8 |
| A-187™ | 175.5 | 180.0 | 182.3 | 161.1 | 153.0 |
| A-1100™ | 164.2 | 160.1 | | 141.9 | 136.1 |
| A-1120 | 185.1 | 188.1 | 189.1 | 172.5 | 162.0 |

A-172、A-174™、A-187™、A-1100™、A-1120 五种硅烷偶联剂均为美国奥斯佳有机硅有限公司生产。其中, A-174™化学名称为 V-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 化学结构式 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, 闪点 108 ℃, 沸点 255 ℃, 折光率 1.429。

## 1.2 样品制备

HAC/PVA 基 MDF 复合材料的制备方法同文献[2]。

XPS 样品制备方法如下: 预先将 $CaAl_2O_4$ 质量 1.0 % 的 A-174™硅烷偶联剂配成适当浓度的有机溶剂溶液, 把 $CaAl_2O_4$ 粉末倒入其中剧烈搅拌 20 min, 用离心分离器分离后, 室温下真空干燥几小时, 当有机溶剂溶液基本挥发后, 试样再在 100 ℃真空干燥 12 h, 即可进行 XPS 试验。未经偶联剂处理的纯 $CaAl_2O_4$ 粉末在 XPS 试验之前也同样在100 ℃真空干燥 12 h。

## 1.3 XPS 方法

XPS 测量采用 V. G. Scientific ESCALAB MK Ⅱ多功能电子能谱仪, 荷电校正采用污染 C(1s)外标法, 污染 C(1s)的结合能为 284.6 eV。实验条件: 激发源为 $MgK_T$ 射线(1253.6 eV), 阳极功率 300 W (15 kV, 20 mA), 分析室真空度 $2\times10^{-7}$ Pa 以上。

# 2 结 果

## 2.1 硅烷偶联剂对 MDF 复合材料性能的影响

表 1 为测得的同配比条件下 HAC/PVA 基 MDF 复合材料抗折强度随浸水龄期变化结果, 各种硅烷偶联剂的掺量均为水泥质量的 1.2 %。它表明, A-174™、A-187™、A-1120 三种硅烷偶联剂不仅对 MDF 复合材料的增强效果较为理想, 而且对耐水性的改善非常显著。

## 2.2 XPS

图 1、图 2、图 3 分别是纯 $CaAl_2O_4$ 和经 A-174™处理的 $CaAl_2O_4$ 的 Ca(2p)、Al(2p)和 O(1s)谱。在

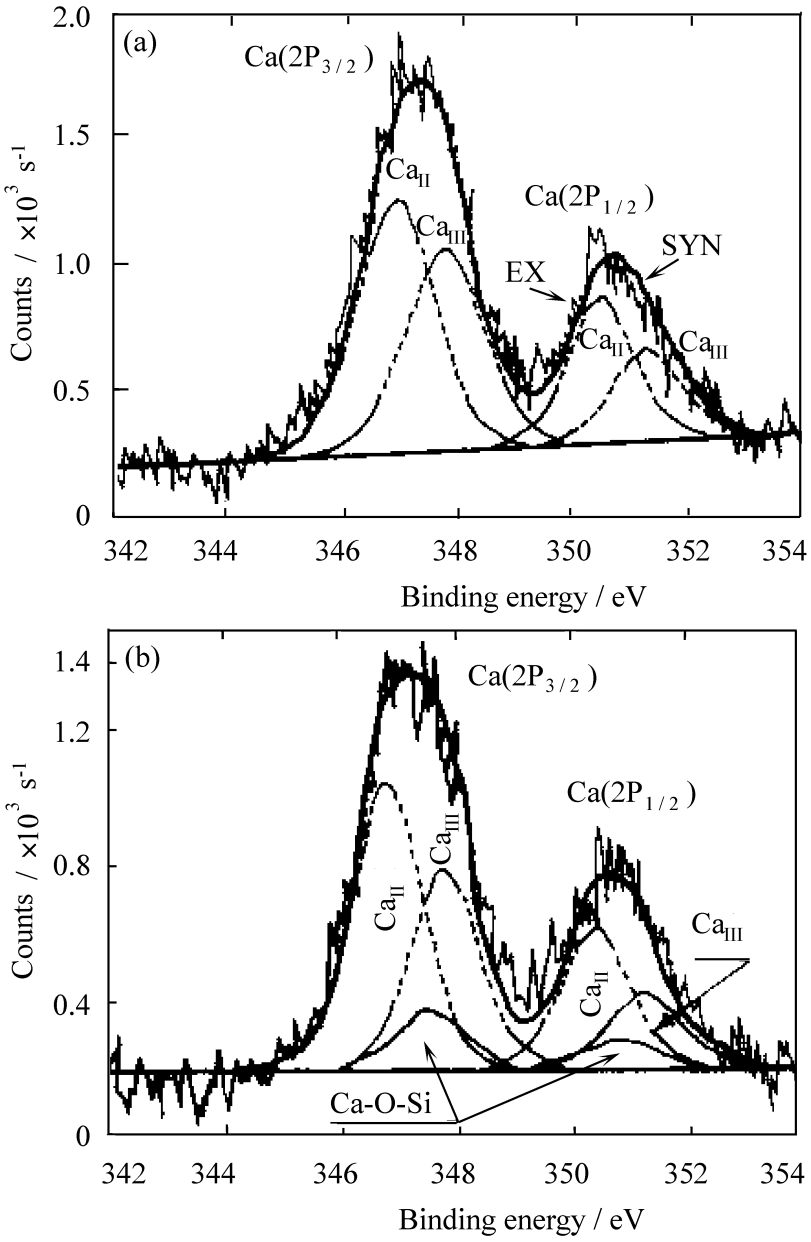


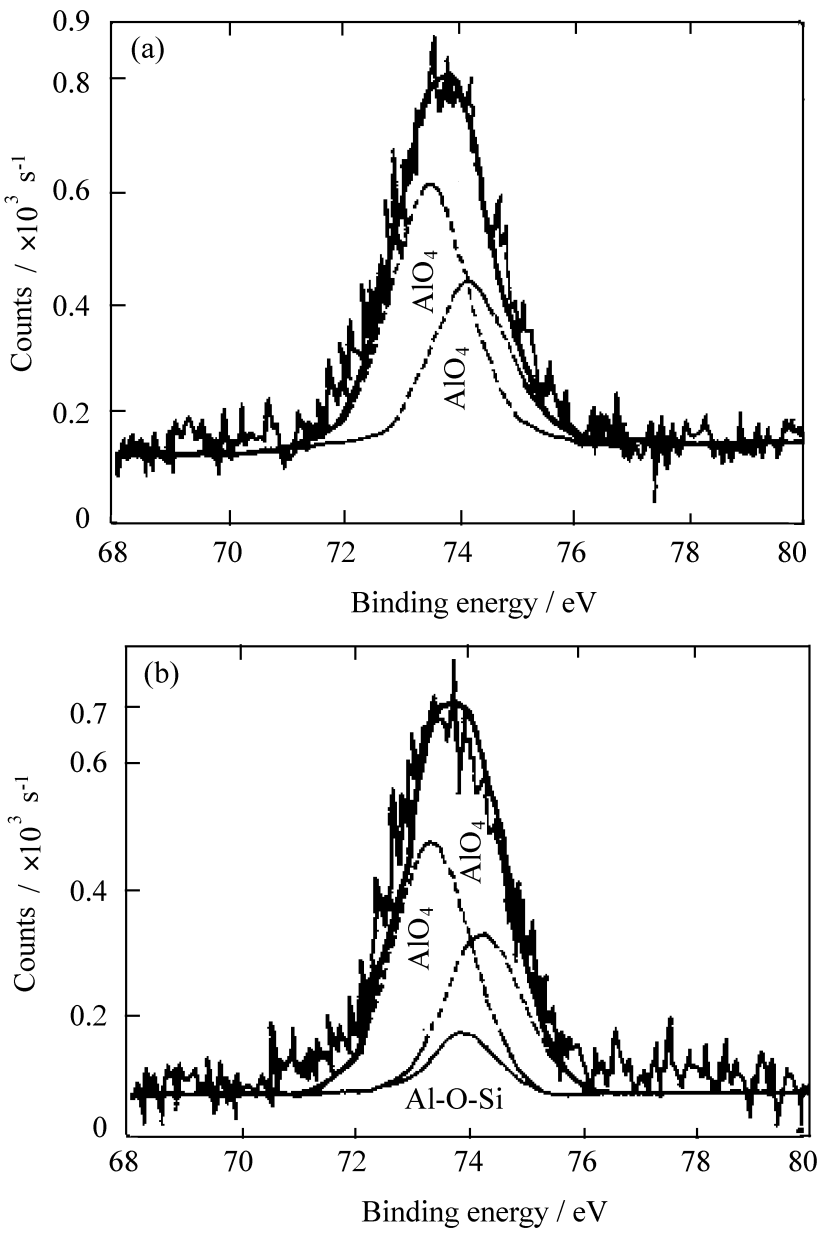

图 1 实验(EX)和拟合(SYN)的 XPS Ca(2p)谱

(a) 纯 $CaAl_2O_4$; (b) A-174™处理的 $CaAl_2O_4$

Fig. 1 Experimental (EX) and synthesized (SYN) XPS Ca(2p) spectrum from

(a) pure $CaAl_2O_4$ and (b) $CaAl_2O_4$ treated with A-174™

图 1(a)中, Ca(2p)电子发生了能级裂分, Ca($2p_{3/2}$)和 Ca($2p_{1/2}$)谱峰的裂分距离为 3.55±0.05 eV。另外, Ca($2p_{3/2}$)解叠成两个谱峰, 中心位于 347.70eV 和 346.90eV, 它们分别归属于 $CaAl_2O_4$ 结构中 Ca 与 O 的 9 配位和 6 配位两种化学结合态(即 $Ca_{III}$ 和 $Ca_{II}$ 原子)[3]。图 1(b)的 Ca(2p)谱线同样存在能级裂分, 但相对于图 1(a)而言, 图 1(b)的单个谱峰的面积减少, 特别是 9 配位的 Ca(2p)谱峰减小更明显。另外, 图 1(b)在结合能 347.65eV 和 350.85eV 处出现了一个新的 Ca($2p_{3/2}$)和 Ca($2p_{1/2}$)特征峰。



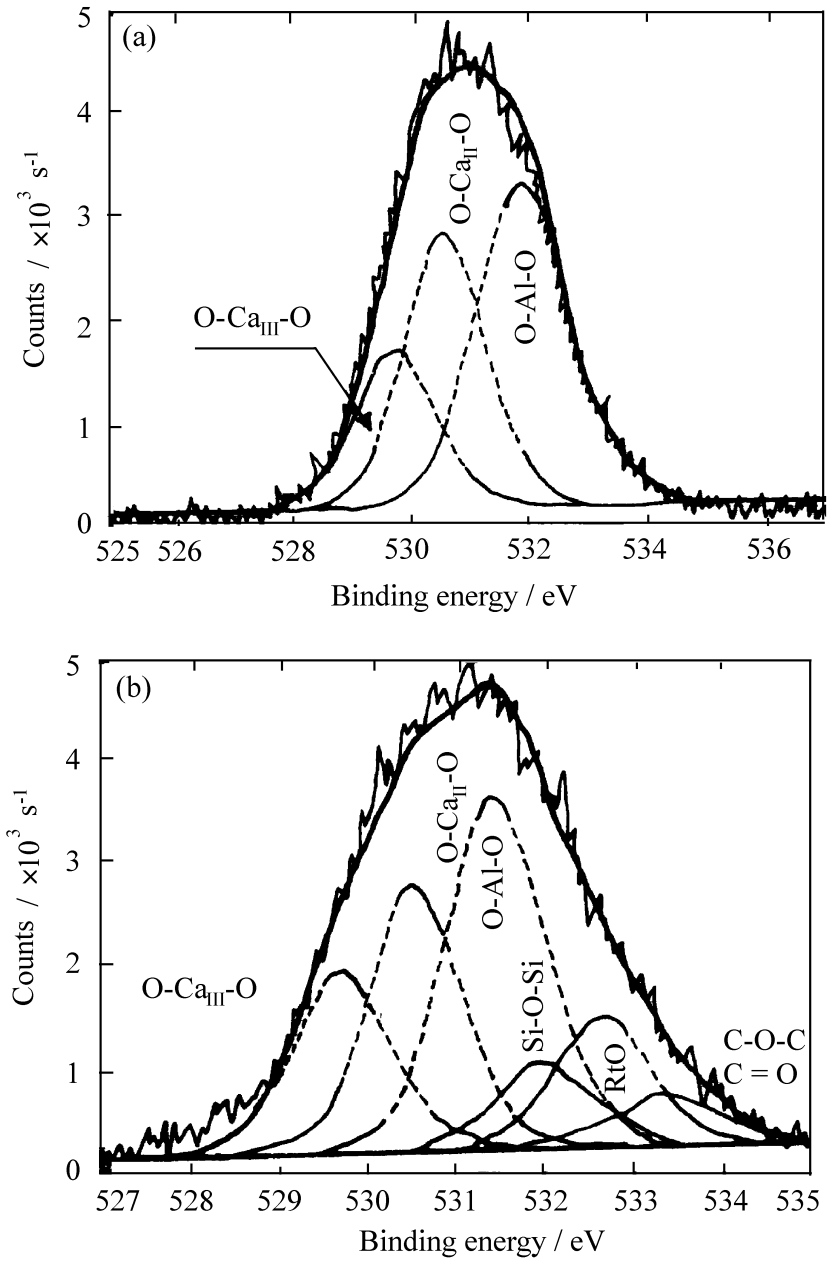

(a) pure $CaAl_2O_4$ and (b) $CaAl_2O_4$ treated with A-174™

图 2　实验(EX)和拟合(SYN)的 XPS Al(2p)谱

Fig. 2　Experimental (EX) and synthesized (SYN) XPS Al(2p) spectrum from

图 2(a)的 Al(2p)解叠出结合能数值为 73.50eV 和 74.20eV 的两个谱峰, 事实上, $CaAl_2O_4$ 结构中的 Al 仅有一种 4 配位状态, 至于 Al 存在两种不同的结合能可能是由于 $CaAl_2O_4$ 结构中含有六种不同 Al-O 键长和 Al-O-Al 键角的 $AlO_4$ 四面体所致[3], Muller 等用核磁共振谱研究也证实 $CaAl_2O_4$ 结构中 Al 有二种化学位移值[4]。图 2(b)改性的 $CaAl_2O_4$ 样品中除上面提到的 $CaAl_2O_4$ 二个 Al(2p)谱峰外, 还存在一个中心位于 73.90eV 新的 Al(2p)特征峰。

图 3(a)中, O(1s)谱线解叠成三个主要成分, 结合能分别为 529.85eV, 530.65eV 和 531.95eV。它们各自相当于 $CaAl_2O_4$ 结构中存在的三个氧链, 即 O-$Ca_{III}$-O, O-$Ca_{II}$-O 和 O-Al-O。图 3(b)中, 位于低结合能区域的三个 O(1s)成分源于 $CaAl_2O_4$ 结构中 O 原子的三种化学状态, 结合能分别为 529.75eV, 530.60eV 和 531.50eV。它们与图 3(a)的 O(1s)相比, 结合能都向低值偏移; 位于高结合能区域一侧的三个成分, 是 A-174™在 $CaAl_2O_4$ 表面产生的 O(1s)谱峰, 533.50eV 位置的谱峰归属于 A-174™化学结构中的 C=O 和 C-O-C 基, 尽管它们是两种类型的 C-O 键, 但 O(1s)谱仅为一单峰[5]。532.65eV 为 A-174™的甲氧基 O-$CH_3$ 或其水解物 $CH_3OH$ 的 O(1s)谱峰的结合能, 而532.05eV 相当于 Si-O-Si 基




(a) pure $CaAl_2O_4$ and (b) $CaAl_2O_4$ treated with A-174™

图 3　实验(EX)和拟合(SYN)的 XPS O(1s)谱

Fig. 3　Experimental (EX) and synthesized (SYN) XPS O(1s) spectrum from

$$CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3+3H_2O \longrightarrow CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3-Si(OH)_3+3CH_3OH \quad (1)$$

$$CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{O}{|}}{Si}OH+HO\underset{\underset{O}{|}}{\overset{O}{|}}{Si}-(CH_2)_3CO_2(CH_3)C=CH_2 \rightarrow CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{O}{|}}{Si}-O-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{O}{|}}{Si}-(CH_2)_3CO_2(CH_3)C=CH_2+H_2O \quad (2)$$

$$CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{O}{|}}{Si}-OH+HO-M \rightarrow CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{O}{|}}{Si}-O-M+H_2O \quad (3)$$

的 O(1s)谱峰的结合能。Si-O-Si 基来源于部分水解的 A-174™分子间缩聚反应形成的聚硅氧烷[6],因为 A-174™的甲氧基在空气水分子中或经无机表面吸附水分的预水解生成有机硅烷醇中间体,加热后一部分可能进一步缩合变为醚键,即通过上述式(1)、式(2)反应进行:

## 3 分析与讨论

$CaAl_2O_4$ 经 A-174™改性后,在 Ca(2p)和 Al(2p)谱线上分别解叠出新的谱峰,即出现了结合能 347.65eV(或 350.85eV,电子能级裂分)位置新的 Ca 特征峰和 73.90eV 位置新的 Al 特征峰,这预示着原始的 Ca-O, Al-O 键已受到破坏,并通过与 A-174™发生反应形成了新键。推测是由有机硅醇-SiOH 基与 $CaAl_2O_4$ 表面吸附的 OH 基缩合反应形成了 M-O-Si-键(M 为金属元素 Ca, Al),即通过上述式(3)反应方程式进行:

将上述 XPS 分析结果应用于 A-174™硅烷偶联剂与 HAC 之间的反应,不难发现 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 的亲无机质基团即-$Si(OCH_3)_3$ 将以-Si-O-M 化学键与水泥表面结合。

已有研究表明,硅烷偶联剂的亲有机质基团(即 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3$—,在此以 R 代之)能与聚合物大分子链发生交联反应或相互缠绕,形成憎水的互穿聚合物网络[7]。硅烷偶联剂在 HAC/PVA 界面的反应模型如图 4 所示。

因此,PVA 与 HAC 之间除了直接通过 C-O-Al 键(即图 4 中的 C-O-M' 键,在此 M'= Al)发生交联反应以外[8],还存在通过硅烷偶联剂间接的偶联反应。正是硅烷偶联剂在水泥与聚合物之间的这种"分子桥"作用及其对聚合物的网络化交联作用,因而不仅有利于增强水泥/聚合物界面的粘结,提高 MDF

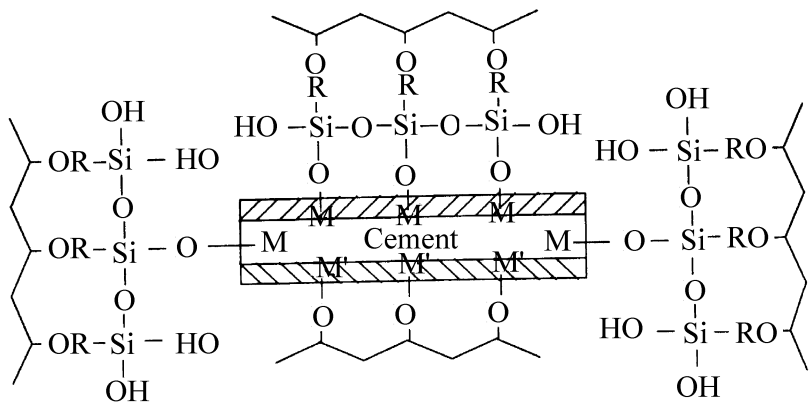



图 4 硅烷偶联剂在 HAC-PVA 界面的化学反应模型示意图

Fig. 4 Schematic representation of chemical reaction of silane cross-coupling agent at the HAC-PVA interface

复合材料的力学性能,而且可以帮助改善耐水性。

## 4 结 论

(1) 合适的硅烷偶联剂不仅能提高 MDF 复合材料的抗折性能,而且可以显著改善它的耐水性能。

(2) 硅烷偶联剂(A-174™)与 $CaAl_2O_4$ 界面反应生成了 M-O-Si-(M= Ca, Al)键。

(3) 硅烷偶联剂改性的 $CaAl_2O_4$,除了直接通过 Al-O-C 键和聚合物 PVA 产生交联反应外,还具有通过 $CaAl_2O_4$ 表面的硅烷偶联层间接和 PVA 产生交联反应的能力,故增强了 $CaAl_2O_4$/PVA 界面的结合,从而使 MDF 复合材料的力学性能和耐水性得到改善。

## 参考文献:

[1] Alford N M, Birchall J D. The properties and potential applications of macro-defect-free cement [A]. In: Young J F. Proc. Material Research Society Symposium [C]. USA: Pittsburgh, PA, 1985.42, 265- 276.

[2] 李北星,梁文泉,张文生,等. 无宏观缺陷水泥基复合材料的水敏特性及其破坏机理研究 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(4): 325 - 330.

[3] Horkner W, B H M, J, Zur kristallstruktur von $CaAl_2O_4$[J].

Inorg Nucl Chem, 1976, 38: 983- 984.

[4] Muller D, Rettel A, Gessner W J. Solid state $^{27}Al$ NMR studies of polycrystalline aluminates in the system $CaO-Al_2O_3$ [J]. Polyhedron, 1986, 5(3): 779- 785.

[5] Clark D T, Thomas H R. Application of ESCA to polymer chemistry. X. core and valence energy levels of a series of polyacrylates [J]. J polymer Sci: Polymer Chem Ed, 1976, 14(7): 1671- 1676.

[6] Weeding T L, Veeman W S. $^{13}C$ and $^{29}Si$ NMR investigations of glass-filled polymer composites [J]. Macromolecules, 1989, 22(2): 706- 714.

[7] Plueddemann E P 著, 梁发思, 谢世杰译. 硅烷和钛酸酯偶联剂 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987. 4- 121.

[8] Popoola O O, Kriven W M. Interfacial structure and chemistry in ceramic/ polymer composite [J]. J Mat Res, 1992, 7(6): 1545- 1552.