

# 氨基硅烷/马来酸酐接枝聚丙烯 界面化学反应的研究

余剑英<sup>a\*</sup> 周祖福<sup>a</sup> 赵青南<sup>b</sup> 程景飞<sup>a</sup>

(武汉工业大学 a. 材料科学与工程学院, b. 测试中心 武汉 430070)

闻荻江

(苏州大学材料工程学院 苏州 215006)

**摘要:** 利用溶剂萃取与红外光谱(IR)、光电子能谱(XPS)技术研究了化学键接在玻璃纤维表面的硅烷偶联剂与接枝聚丙烯间的界面化学反应。结果表明:溶剂萃取可以除去玻璃纤维/树脂界面区物理结合的聚合物基体,减少基体信号的影响,在此基础上,利用IR、XPS可以直接证明氨基硅烷(APS)与马来酸酐接枝聚丙烯(MA-g-PP)间发生了界面化学反应,生成了含酰胺基的反应产物。进一步对不同化学状态的N1s的XPS定量分析发现,尽管APS在玻纤表面以开环直链和以氨键结合环状两种结构形式存在,但在界面上主要是无环开链结构中的氨基与酸酐发生反应。

**关键词:** 硅烷偶联剂; 聚丙烯; 界面反应; 红外光谱; 光电子能谱

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

## 1 引言

连续玻璃纤维增强聚丙烯复合材料由于具有优良的加工性、耐化学腐蚀性并可再生利用等特点,近年来研究非常活跃<sup>[1]</sup>。实验证明,玻璃纤维表面经硅烷偶联剂处理以及对聚丙烯进行接枝改性可以显著提高复合材料的物理力学性能<sup>[2,3]</sup>。一般认为这是由于以化学键结合在玻璃纤维表面的硅烷可与基体中接枝聚丙烯分子链上的极性基团发生界面化学反应,从而增强了玻纤/聚丙烯界面粘结所致<sup>[4]</sup>。然而,这一观点至今只能从宏观力学性能测试间接证明其正确性,一直缺少直接实验的证据<sup>[5]</sup>。采用红外光谱(IR)、X射线光电子能谱(XPS)、核磁共振谱(NMR)及拉曼光谱等分析手段可以直接检测聚合物与硅烷间的化学反应,但实际上由于玻纤/树脂界面区富集了聚合物基体相,界面反应产物的信号通常会被基体的信号所掩盖,因而使这些分析技术在研究玻纤/聚合物界面化学反应方面受到了一定限制<sup>[6]</sup>。本文通过溶剂萃取法去除了界面层物理结合的聚合物基体,减少了测试分析中非界面反应产物信号的影响,较好地解决了这一问题。采用这一方法并利用IR和XPS对化学键接在玻纤表面的氨基硅烷与马来酸酐接枝聚丙烯间的界面化学反应进行了研究。

\* 通讯联系人, Email: jyyu@public.wh.hb.cn

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

聚丙烯(PP), 中原石化公司提供。E 玻璃纤维毡, 南京玻纤研究院提供。马来酸酐接枝聚丙烯(MA-g-PP), 实验室固相接枝法自制, 接枝率为 3.82%(重量)。 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(APS), 武汉大学化工厂提供。二甲苯, 分析纯。

### 2.2 试样的制备与处理

玻璃纤维的表面处理参照文献(7)进行, 处理前将 APS 偶联剂配制成 10% 的水溶液。PP 树脂经热压机在 200 °C 压制成 1 mm 的薄片。试样制备时用两层 PP 片夹合一层表面处理过的玻纤毡在热压机中于 205 °C 预热 40 min, 8 MPa 下热压 10 min, 然后迅速移至冷压机上加压冷却至室温。其中, 试样 1 的 PP 片中不掺混 MA-g-PP, 试样 2 的 PP 片中掺混入 10% 的 MA-g-PP, 掺混工艺为: 190 °C, 双辊热炼机混炼 5 min, 从试样 1 和试样 2 上切取适量样品分别封装于滤纸袋中, 以二甲苯为溶剂于索氏萃取器中连续萃取 72 h, 残留的玻纤在 100 °C 真空干燥 8 h, 做为 IR 和 XPS 的分析试样。

### 2.3 IR 测试

在 NICOLET 60SXB 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, KBr 压片法。

### 2.4 XPS 测试

在 VG ESCALAB MK II 型光电子能谱仪上进行, 分析室真空度优于  $1 \mu\text{Pa}$ , 使用  $\text{MgK}\alpha$  激发源 ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ), 通能 20 eV, 测试试样的 N1s 谱图。

## 3 结果与讨论

### 3.1 IR 分析

图 1 是试样用二甲苯萃取后, 残留玻纤的红外吸收谱图, 由文献(8)可知,  $2920$ 、 $2850 \text{ cm}^{-1}$

处的吸收峰为 PP 结构单元 ( $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ ) 的

特征吸收峰。由图可见, 试样 1 仅出现很弱的特征吸收峰, 试样 2 则出现强的特征吸收峰。

这表明试样 1 的玻纤表面的 PP 主要为物理结合, 已基本被二甲苯所萃取, 而试样 2 有部分 PP 分子链以化学键的形式仍然联结在玻纤表面。由此说明, 试样 2 中掺混的接枝 PP 分子链上的酸酐极性基团与玻纤表面化学键接的氨基硅烷偶联剂发生了界面化学反应。

### 3.2 XPS 分析

图 2 为试样 1 和试样 2 经溶剂萃取后残留玻纤的 N1s XPS 谱及其交叠峰解叠拟合结果, 从图 2a 可见, 试样 1 的 N1s 谱线经解叠拟合处理后呈现三个峰, 结合能分别为 397.9、399.4 和 400.8 eV, 其中 399.4、400.8 eV 处分别对应于水解后的 APS 在玻璃纤维表面存在的两种结构形式<sup>(9)</sup>中的  $-\text{NH}_2$  的 N1s 峰, 399.4 eV 归属于无环开链结构中的  $-\text{NH}_2$  中的 N1s 峰,

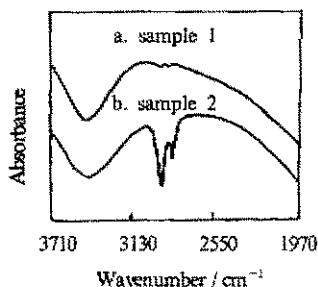


图 1 溶剂萃取后残存玻纤红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of remaining glass fibers after 72 h dimethyl benzene extraction

400.8 eV 归属于以氢键结合的环状结构 ( $\begin{matrix} -O \\ \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \\ -O \end{matrix} \langle \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{OH} \cdots \text{NH}_2 \end{matrix} \rangle \text{CH}_2$ ) 中的 N1s 峰, 而 397.9 eV 处的小肩峰则是由吸附在玻纤表面上的氮所致<sup>[10]</sup>。从图 2b 可以看出, 试样 2 的 N1s 谱线经解叠拟合后则呈现 4 个峰, 除在 398.0 eV 处对应吸附氮的特征峰及 399.5、400.6 eV 处分别对应 APS 上述两种结构形式中  $-\text{NH}_2$  的 N1s 特征峰外, 还出现一个新峰, 其峰位在 401.9 eV 处, 从结合能值可以判断, 这一新峰应归属于接枝于 PP 分子链上的马来酸酐与玻纤表面上化学键接的氨基硅烷按下式反应<sup>[11]</sup>所生成的反应产物中酰胺基的 N1s 峰。这进一步证实氨基硅烷与马来酸酐发生了界面化学反应。

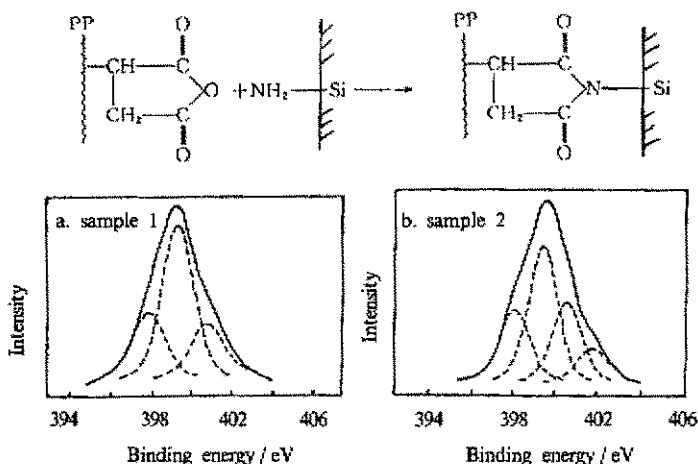


图 2 二甲苯萃取后残留玻纤的 N1s XPS 谱图

Fig. 2 N1s XPS spectra of remaining glass fibers after 72 h dimethyl benzene extraction

对两种试样中不同化学状态的 N1s 按峰面积所作的定量分析结果如表 1 所示。从表中可以看出, 试样 1 和试样 2 中吸附氮含量基本相同, 以氢键结合的环状结构的  $-\text{NH}_2$  含量变化也不大, 但与试样 1 相比, 试样 2 中以无环开链结构存在的  $-\text{NH}_2$  含量明显减少。由此可以推论, 在界面上主要是氨基硅烷中无环开链结构中的氨基与酸酐发生了反应。

表 1 不同化学状态的 N1s 的 XPS 定量分析

Table 1 Quantitative analysis of N1s with different chemical states by XPS

| Sample | Peak | Binding energy / eV | Chemical states   | At % <sup>*</sup> |
|--------|------|---------------------|---|-------------------|
| 1      | 1    | 397.9               | $\text{N}_1$  | 22.94             |
|        | 2    | 399.4               | $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  | 56.34             |
|        | 3    | 400.8               | $-\text{OH} \cdots \text{NH}_2-\text{CH}_2-$  | 20.72             |
| 2      | 1    | 398.0               | $\text{N}_1$  | 22.26             |
|        | 2    | 399.5               | $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  | 41.86             |
|        | 3    | 400.6               | $-\text{OH} \cdots \text{NH}_2-\text{CH}_2-$  | 25.12             |
|        | 4    | 401.9               | $\begin{matrix} -\text{CO} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \\ -\text{CO} \end{matrix}$ | 10.76             |

\* Atomic percent of N1s with different chemical states.

## 参 考 文 献

- [1] Friedrich K, Mou M. *Composites*, 1998, 29: 217
- [2] Rijdsdijk H A, Contant M, Peijs A A J M. *Composite Sci. Tech.*, 1993, 48: 161
- [3] Van den Oever M, Peijs T. *Advanced Composite Letters*, 1994, 3(5): 177
- [4] Mader E, Freitag K H. *Composites*, 1990, 21: 397
- [5] Williams J G, Donnellan M E, James M R, Morris W L. *Mater. Sci. Eng. A*, 1990, 126: 305
- [6] Connell M E, Cross W M, Snyder T G, Winter R M, Kellar J J. *Composites*, 1998, 29: 495
- [7] Hamada H, Ikuta N, Nishida N, Maekawa Z. *Composites*, 1994, 25(7): 512
- [8] Zhang Yuncai (张云灿), Chen Ruizhu (陈瑞珠), Liu Suliang (刘素良). *Acta Materiae Composite Sinica* (复合材料学报), 1994, 11(2): 97
- [9] Chiang C H, Ishida H, Koenig J L. *J. Colloid and Interface Science*, 1980, 74(2): 396
- [10] Liu Shihon (刘世宏), Wang Danghan (王当慙), Pan Chenghuang (潘承璜). *X-ray Photoelectron Spectroscopy (X射线光电子能谱分析)*, Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1988: 153
- [11] Li Xuedong (黎学东), Chen Mingcai (陈鸣才), Huang Yuhui (黄玉惠), Cong Guangmin (丛广民). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1998, 1: 109

## A Study of Interface Reaction between Amino Silane and Maleic Anhydride Grafted Polypropylene

Yu Jianying\* Zhou Zufu Zhao Qingnan Cheng Jingfei

(School of Material Science & Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Wen Dijiang

(School of Material Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

**Abstract** Through removing polymer physisorbed on the glass fiber surface with solvent extraction to minimize the signal of the polymer in IR and XPS analysis, the interaction was studied by IR and XPS between maleic anhydride grafted polypropylene (MA-g-PP) and an amino silane coupling agent- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane (APS). It is found that the absorption bands of polypropylene still exists in IR spectra of the glass fiber after 72 h dimethyl benzene extraction and a new state of N1s at 401.9eV appears in the XPS, which shows that the MA-g-PP and APS have reacted chemically and the reaction product with amido is formed. Although open chain APS and cyclic APS with an internal hydrogen bond coexist on the APS treated glass fiber surface, it is discovered that APS which reacts chemically with MA-g-PP is mainly open chain APS by the quantitative analysis of XPS for N1s in different chemical state.

**Keywords** Silane coupling agents, Polypropylene, Interface reaction, IR, XPS

\* To whom correspondence should be addressed.