

84-88

# 铝酸酯在粉煤灰微珠 表面上偶联机理的研究

TQ314.261  
X770.5

## The Coupling Mechanism Study of Aluminate Coupling Agent on the Surface of Flyash Microspheres

张云怀<sup>①</sup>  
Zhang Yunhuai

曾政权<sup>②</sup>  
Zeng Zhengquan

欧忠文<sup>②</sup>  
Ou Zhongwen

(① 重庆大学化工学院, 重庆, 630044; ② 重庆后勤工程学院; 第一作者 30岁, 男, 硕士)

**摘要** 提出了铝酸酯偶联剂在粉煤灰微珠表面的单分子层模型, 并用红外光谱、扫描电子显微镜等分析, 证实了铝酸酯与粉煤灰微珠是通过化学键实现界面偶联的。

**关键词** 铝酸酯; 偶联剂; 粉煤灰微珠  
中国图书资料分类法分类号 O 627. 31

高聚物, 填充剂

**ABSTRACT** The monolayer model about aluminate coupling agent on the surface of flyash microspheres is proposed. The chemical coupling mechanism on the boundary of aluminate coupling agent with flyash microspheres is verified by the methods of IR and EMS analyses.

**KEYWORDS** aluminate; coupling agent; flyash microspheres

### 0 引 言

粉煤灰是火电厂排放的主要废弃物之一, 主要化学成份为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等, 因其具有密度小、耐腐及良好的物化稳定性而大量用于建筑材料, 特别是近年来作为高分子材料的填充剂得到广泛的研究和应用。粉煤灰微珠在填充高分子材料前需要偶联剂活化处理, 改善与有机高分子的相容性。目前, 已报道的偶联剂主要有铝酸酯、钛酸酯、锡酸酯和硅烷等<sup>[1]</sup>。因铝酸酯具有合成简单、性能优良、价格低廉等特点, 而在许多高分子材料中得以应用。界面的偶联机理有化学键理论、表面浸润理论等, 在研究钛酸酯在复合材料中的偶联机理时, 使用扫描电镜观察过它在  $\text{CaCO}_3$  表面的偶联作用<sup>[1]</sup>, 但至今两者间的分子结合水平仍未获直接证实。铝酸酯用于  $\text{CaCO}_3$  的活化已有报告<sup>[2]</sup>, 但其偶联机理以及在粉煤灰微珠表面的偶联作用国内外未见报道。笔者通过傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、扫描电子显微镜 (EMS) 等微观分析, 发现了铝酸酯与粉煤灰微珠表面上  $\text{Si-O-Al}$  键的生成, 从分子水平上证实了界面的化学键理论, 为铝酸酯在有机高分子-微珠复合材料中的应用提供了理论基

• 收文日期 1996-04-15  
重庆市环保局资助项目

础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

铝酸酯偶联剂(DL-411 福建师范大学,ZB-5 自制);粉煤灰微珠(重庆珞璜电厂)。

傅立叶变换红外光谱仪(200SXVFT-IR);扫描电子显微镜;NDJ-79 型旋转粘度计;GH-10 型高速混合机。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 铝酸酯对微珠表面的活化处理

将粉煤灰微珠置于 GH-10 高速混合机中,分三批计量加入铝酸酯,在 100-300℃ 搅拌活化 20 分钟。

#### 1.2.2 FT-IR 的光谱测试

铝酸酯用 KBr 涂片制样,测 FT-IR 光谱。用 FT-IR 光谱仪分别测试经铝酸酯处理微珠和未经处理微珠的 IR 光谱,作差示 IR 光谱图。

#### 1.2.3 降粘实验

用 NDJ-79 型旋转粘度计测定活化微珠/液体石蜡体系和未活化微珠/液体石蜡体系的粘度。

#### 1.2.4 电子显微镜扫描实验

微珠经喷金后在电子显微镜下进行扫描,工作电压 20kV,放大 6000 倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铝酸酯在粉煤灰微珠表面的偶联机理

铝酸酯的化学式为:



红外光谱中  $1795.94\text{cm}^{-1}$ ,  $110.49\text{cm}^{-1}$  的吸收峰为  $-\text{COOR}$ ,说明酯基的形成。铝酸酯中的烷氧基( $\text{RO}-$ )与微珠表面的羟基发生化学反应,并以化学键连接在微珠表面形成一层偶联剂单分子层,另一部分含有长的碳链基团则可与有机分子亲合而进行缠绕,使微珠表面由亲水性向亲油性过渡(图 1)。

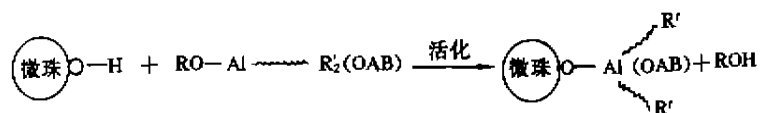


图 1 铝酸酯对微珠的活化反应

将未活化微珠与活化微珠的红外光谱作差示光谱比较,在波数  $\sigma$  为 1176,1120,1080, 976,957  $\text{cm}^{-1}$  等处有吸收谱带,其中 976,957  $\text{cm}^{-1}$  处吸收谱带归属于  $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$  ( $\text{M}$  为金属)

的吸收<sup>[3]</sup>,在此应为Si—O—Al链的吸收,证明铝酸酯处理微珠后在铝酸酯与微珠界面确有新Si—O—Al链生成,证实了偶联机理的化学键理论,而波数 $\sigma$ 为1176,1120  $\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收谱带在仲醇C—O伸展振动的吸收范围,这是由未参加改性的过量偶联剂产生的(图2)。

铝酸酯与钛酸酯偶联剂相比,除中心原子不同外,结构很相似,根据钛酸酯的偶联机理<sup>\*</sup>,基于以下几点提出铝酸酯偶联粉煤灰微珠表面的单分子层模型(图3):微珠是直径为 $D$ 的圆珠体,其表面均布着一层羟基式自由质子(来自于微珠表面的结合水、化学物理吸附水);铝酸酯偶联剂分子可近似假定为铝原子为中心,直径为 $d$ ( $d$ 为两倍Al—O键长)的球体(不包含有机侧链),它均匀地覆盖于微珠表面;忽略覆盖于微珠表面偶联剂分子间的相互作用和有机长链的位阻效应。

基于此单分子层模型,可计算出铝酸酯偶联剂最佳用量 $m_{\text{铝}}^{\text{opt}}$ :

$$m_{\text{铝}}^{\text{opt}} = m_{\text{微珠}} \cdot S_{\text{微珠}} / S_{\text{铝}}^{\text{球}}$$

微珠总量中偶联剂的质量分数 $\omega_{\text{铝}}$ 为:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{铝}} &= \frac{m_{\text{铝}}^{\text{opt}}}{m_{\text{微珠}}} \times 100\% \\ &= \frac{6(d+D)^2 \cdot M}{\rho N_A d^2 \cdot D^2} \times 100\% \end{aligned}$$

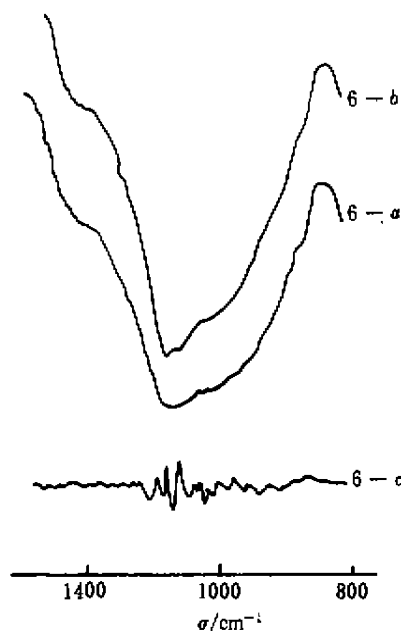


图2 铝酸酯与微珠作用的IR差示光谱

6-a:经铝酸酯处理后微珠的IR光谱

6-b:未经铝酸酯处理微珠的IR光谱

6-c:铝酸酯处理微珠前后的IR差示光谱

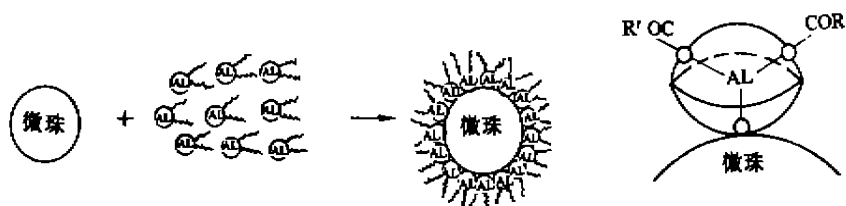


图3 铝酸酯在微珠表面的单分子层模型

\* 施凯 钛酸酯偶联剂在 $\text{CaCO}_3$ 表面的偶联作用。见:中日高分子添加剂讨论会论文预印集,第二卷,太原:1986,230~233

式中：

$m_{\text{偶联剂}}^0, m_{\text{微珠}}$ ：分别为偶联剂的最佳用量和微珠质量，g

$S_{\text{偶联剂}}^0, S_{\text{微珠}}$ ：分别为偶联剂最小包覆面积的微珠表面积， $\text{m}^2/\text{g}$ ；

$N_A$ ：阿佛加德罗常数；

$d$ ：偶联剂中 Al—O 键长的两倍 ( $2 \times 1.91 \times 10^{-10} \text{m}$ )；

$D$ ：微珠粒子平均粒径 ( $2.3 \times 10^{-5} \text{m}$ )；

$\rho$ ：微珠密度 ( $4 \times 10^5 \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )。

计算得铝酸酯偶联剂最佳用量为微珠质量的 0.48%，考虑到改性过程中偶联剂包覆微珠并非都为单分子层，以及部分偶联剂进入有机相，计算值与实验值 0.60%<sup>[6]</sup>吻合良好。

## 2.2 铝酸酯偶联剂对微珠-有机介质(液体石蜡)体系粘度影响

未加偶联剂的体系在微珠与液体石蜡比为 0.8 以前，曲线变化趋势不大，但当超过这一点后曲线变得异常陡直，斜率变化大，而经偶联剂活化后的体系其粘度上升较平缓，一直到质量比为 2.0 时才明显上升，与未加偶联剂对比，曲线不仅平缓得多且出现明显上升时所对应的质量比也增大了，这说明未经偶联剂处理的微珠在有机介质中不易分散，随着它在有机分散相中含量的增加，体系粘度急速上升，对于这种体系，微珠的临界体积浓度 (CPVC) 低；经偶联剂活化改性后的微珠，其表面活性由亲无机性转变为亲有机性，体系粘度上升缓慢，使微珠在有机相中的 CPVC 增加，这对改善复合材料加工过程中的流变性具有重要意义。

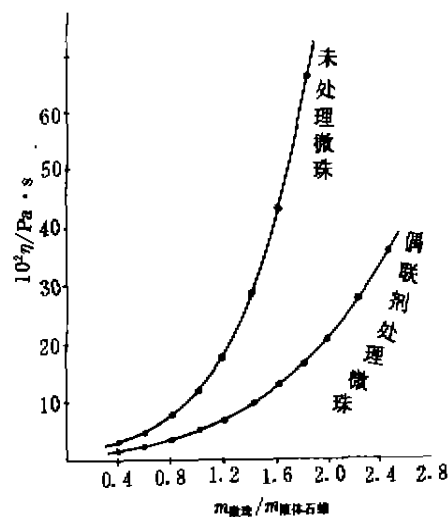


图 4 微珠与液体石蜡体系粘度变化

## 2.3 微珠的电子显微分析

未加偶联剂前微珠表面粗糙不平，不易分散，这是因为未改性微珠表面为亲水性，极性基团的作用使得微珠颗粒多以聚集态存在；经改性后，微珠表面被偶联剂所覆盖，由亲水性变为亲油性，极性极小，相互作用力变弱，使微珠形状光滑圆整，无尖锐边角，没有应力高度集中的现象，微珠易分散，增强了微珠的流动性(图 5)。

## 3 结 语

通过 FT-IR 差示光谱分析，发现了铝酸酯偶联剂与粉煤灰微珠界面间 Si—O—Al 键的生成，证实了偶联机理的化学键理论，并建立了铝酸酯偶联剂在微珠表面的单分子层模型，由此模型计算得出的偶联剂最佳用量与实验结果吻合良好，EMS 分析表明，铝酸酯明显地改变了微珠表面性状，同时粘度实验表明提高了微珠与有机高分子材料的相容性。因而使用

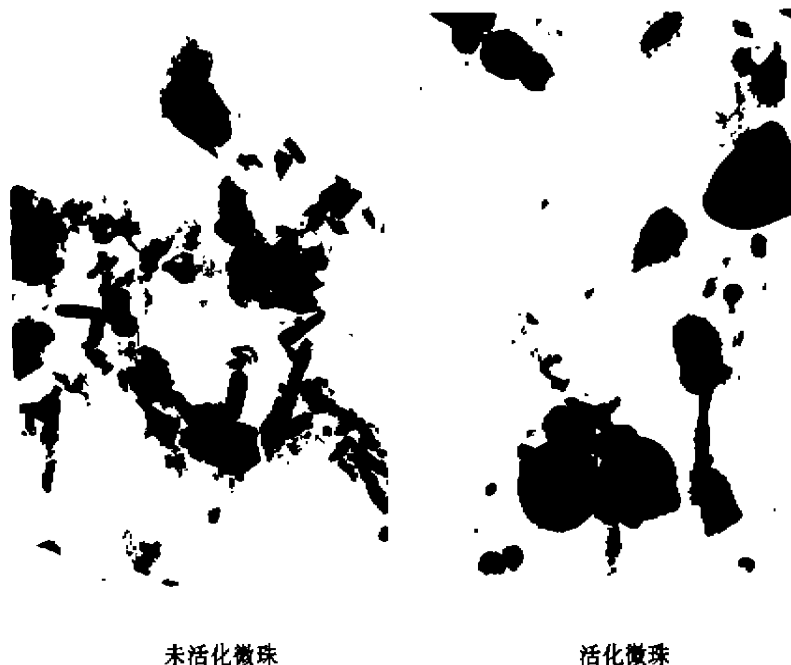


图5 微珠的电子显微照片( $\times 6000$ )

铝酸酯处理后的粉煤灰微珠能够改善复合材料的加工性能和力学性能。所以,该项研究工作为粉煤灰在分子材料中的应用提供了理论和实验依据。

#### 参 考 文 献

- 1 关吉勳,刘兰,沈培丽. 铝酸酯对 HDPE/CaCO<sub>3</sub> 复合材料性能影响的研究. 四川化工,1991,(2),1~10
- 2 姚凌,王玉兴,王锦明. 铝酸酯偶联剂活化碳酸钙工艺及其应用. 塑料,1991,(2),15~19
- 3 王素琴. 红外差示光谱法在复合材料界面反应研究中的应用. 复合材料学报,1990,(2),7~14
- 4 张云怀,曾政权,唐思进. 铝酸酯活化粉煤灰微珠及其在聚氯乙烯塑料中的应用. 粉煤灰综合利用,1995,(4),34~36