

新型环硫硅烷偶联剂的合成及其对纤维界面性能的影响

史鑫宇,葛明,闫宁,季娜妮,雷毅*

(四川大学高分子科学与工程学院,高分子材料工程国家重点实验室,四川成都610065)

摘要:合成了一种新型环硫硅烷偶联剂—— γ -((2,3-环硫丙氧基)丙基)三甲氧基硅烷,与环氧硅烷偶联剂相比,具有较高的反应活性和更好的金属相容性。与 B. P. Bandgar 等的研究方法不同,该反应在完全无水的条件下无法反应,并且需要更长的反应时间。通过红外和核磁对最终产物进行了表征,并对该偶联剂对纤维界面的影响进行了初步研究。

关键词:环硫硅烷;HFB₄-SiO₂;偶联剂;界面性能

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0103-05

Synthesis of a new kind of thiirane silane coupling agent and its effects on fiber interface

SHI Xin-yu, GE Ming, YAN Ning, JI Na-ni, LEI Yi*

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A new kind of thiirane silane coupling agent— γ -((2,3-thiiranepropoxy) propyl) trimethoxysilane—has been synthesized and demonstrates higher reactivity and better compatibility with metal compared with epoxy silane coupling agent. Different from the reaction developed by B. P. Bandgar *et al*, this reaction cannot occur without any water and needs longer reaction time. The final products are analyzed by FT-IR and ¹H-NMR. The effect of this coupling agent on fiber interface is also studied.

Key words: thiirane silane; HFB₄-SiO₂; silane coupling agent; interface

环硫硅烷偶联剂是含有环硫键的一种偶联剂,具有和环氧硅烷偶联剂相似的性质。但与环氧相比,环硫键更容易打开,具有更高的反应活性^[1];硫元素给予了其更高的折光系数^[2],而开环后产生的巯基则带来了与金属更好的相容性,例如金^[3-6]、银^[7-8]、铜^[9-17]、铁^[18-19],并提高了粘接能力和耐腐蚀性。

合成环硫的方法很多,最通用的就是用硫原子去置换环氧基团中的氧原子。为了实现这个目标,许多硫化剂被开发出来,如硫氰酸钾、磷化氢亚硫酸盐、二甲基硫代甲酰胺、硫脲等。最传统的方法是使用乙醇和水的混合溶液作为溶剂,但其他各种方法使得反应更加有效和方便,如路易斯酸^[20-25]、聚合物共溶剂^[26]和离子溶剂^[27-28]等。

近期,B. P. Bandgar 和 Abasaheb V. Patil 等报道了一种新型高效的置换方法,他们以 HBF₄-SiO₂ 为催化剂,在室温无溶剂的条件下用硫氰酸钾作硫化剂,得到了一系列环硫化物,产率高,操作方便,如图1所示。与其他方法相比,使用 HBF₄-SiO₂ 催化

剂体系,能够回收重复利用催化剂4次,并且没有反应活性的损失。总的来说,该方法具有反应简单,反应速度快,反应条件温和,产率高,无副产物和相对环保的优势^[29]。

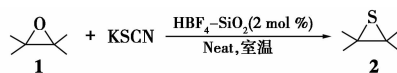


图1 无溶剂法合成环硫化物的反应式

笔者采用该方法进行了一系列实验,调整方法工艺最终成功合成出 γ -((2,3-环硫丙氧基)丙基)三甲氧基硅烷(TPTO),并对偶联剂在处理纤维界面方向进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

γ -((2,3-环硫丙氧基)丙基)三甲氧基硅烷(KH560,使用之前用分子筛除水1d以上)、40%氟硼酸的乙醇溶液、硫氰酸钾(KSCN,使用前充分干燥)、硅胶、乙醚、硅藻土、甲苯、玻璃纤维、芳纶纤

维、醋酸。

美国 Nicolet 560 型傅里叶转换红外光谱仪, 采用薄膜法; 美国 Bruker ARX-300 型核磁共振谱仪, 选氘代氯仿作溶剂, 四甲基硅烷为参比收集氢谱; HITACHI S-450 型扫描电子显微镜。

1.2 载体催化剂的制备

将硅胶 (26.7 g, 230~400 目)、乙醚 (75 mL) 和氟硼酸溶液 (3.3 g) 混合并搅拌 3 h。待充分混合均匀后, 将混合物置于真空烘箱烘干 (100℃, 72 h), 最后得到干燥的白色粉末即为催化剂 $\text{HBF}_4\text{-SiO}_2$ (每克含有 0.5 mmol 的 HBF_4)。

1.3 TPTO 的合成

硅烷偶联剂的烷氧基易发生水解反应, KH560 就是比较容易水解的一种硅烷偶联剂。在完全无水的条件下进行反应 (所有的试剂、药品、器材均经过有效的干燥), 通过红外和薄层色谱发现没有发生任何反应。然而, 使用没有经过干燥的试剂药品则产生了新的物质 (TLC 上出现了不同于原料点的新点)。由此可以得出以下结论: 水在反应中是必须存在的, 但是过多的水则会使得反应速度过快、放热过快, 并且伴随着水解反应从而使产物凝胶。同时发现, $\text{HBF}_4\text{-SiO}_2$ 和 KSCN 的混合物在有水的情况下会变成紫红色, 以此可以对反应进行监控。

在 KSCN (0.013 mol, 1.27 g) 中添加适量的水, 然后和 $\text{HBF}_4\text{-SiO}_2$ (0.02 mol, 0.40 g) 混合倒入三颈瓶中, 搅拌均匀, 变为紫红色混合物, 最后倒入 KH560 (0.01 mol, 2.36 g)。在冰盐浴中开始反应, 控制反应温度在 5~10℃, 反应进行 20 min 后移除冰盐浴, 在室温下继续进行反应, 反应时间共计 4 h。反应完成后用甲苯溶解产物, 抽滤, 减压蒸馏, 得到最终产物, 如图 2 所示。

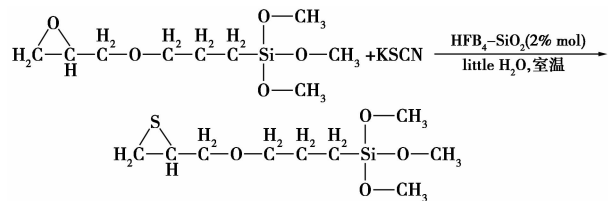


图 2 环硫硅烷偶联剂反应式

1.4 纤维界面的改性

配制 5% 的 TPTO 的甲苯溶液以及 KH560 的乙醇水溶液 (质量分数为 80%), 用醋酸将 pH 调节至 4, 再将已经刷开的纤维束浸泡到混合溶液约 30 min, 晾干, 水洗, 并在烘箱内烘 2 h, 得到处理过的纤维。

2 结果与讨论

2.1 TPTO 的表征

用 KSCN 作硫化剂将环氧键转换为环硫键的反应是一个一步法反应, 该反应共包括 4 个步骤, 前 2 个步骤反应比较迅速并伴随有放热反应, 而后 2 个步骤则反应缓慢, 如图 3 所示。

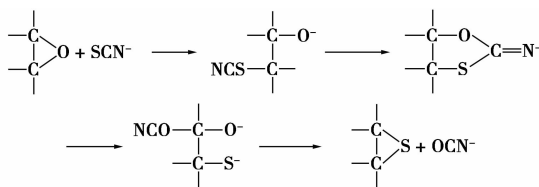


图 3 KSCN 作硫化剂将环氧基团转换为环硫基团的过程

不同反应时间所得产物的红外谱如图 4 所示。由图 4 可以看出, 前 2 个步骤在 15 min 完成, 2 个新的特征峰被引入: 615 cm^{-1} 处的特征峰是 $\text{C}-\text{S}$ 的不对称变形, 2173 cm^{-1} 处的特征峰是 $\text{C}=\text{N}^-$ 。 $2450 \sim 2650 \text{ cm}^{-1}$ 处没有峰说明没有巯基 ($-\text{HS}$) 的产生。随着反应时间的增加, 环硫峰的面积逐渐增加而环氧峰和腈基峰逐渐消失。

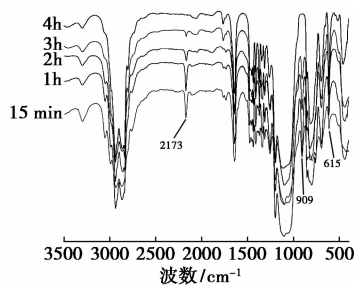


图 4 红外图谱随时间的变化

KH560 和 TPTO 红外图谱对比如图 5 所示, 由图 5 中可以看到, 909 cm^{-1} 处的环氧峰消失, 625 cm^{-1} 处的环硫峰生成, 表明了环氧基团成功地转换为环硫基团。 1600 cm^{-1} 处的碳碳双键峰是残余甲苯中的。

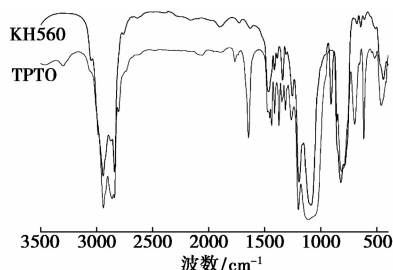


图 5 TPTO 和 KH560 的红外图谱

KH560 和 TPTO 的核磁图谱如图 6 所示。
 KH560: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C): $\delta = 3.747 \sim 3.694$ (m, 1H, a), $\delta = 3.570$ (s, 9H, SiMe_3), $\delta = 3.505 \sim 3.437$ (m, 2H, b), $\delta = 3.409 \sim 3.366$ (m, 1H, a), $\delta = 3.163 \sim 3.124$ (dq, 1H, epoxy-CH), $\delta = 2.805 \sim 2.782$ (m, 1H, epoxy- CH_2), $\delta = 2.618 \sim 2.599$ (dd, 1H, epoxy- CH_2), $\delta = 1.743 \sim 1.668$ (m, 2H, c), $\delta = 0.702 \sim 0.661$ (m, 2H, d)。

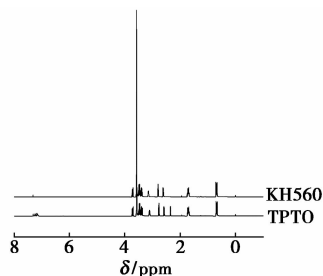


图 6 KH560 和 TPTO 的核磁图谱

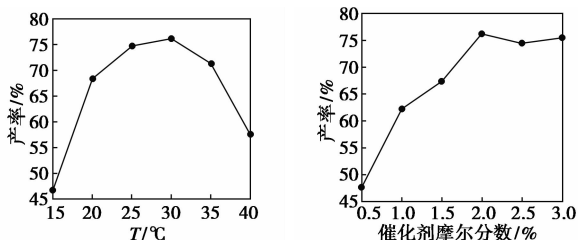
TPTO: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C): $\delta = 3.748 \sim 3.693$ (m, 1H, a), $\delta = 3.563$ (s, 9H, SiMe_3), $\delta = 3.510 \sim 3.440$ (m, 2H, b), $\delta = 3.410 \sim 3.367$ (m, 1H, a), $\delta = 3.128 \sim 3.089$ (dq, 1H, thiirane-CH), $\delta = 2.779 \sim 2.756$ (m, 1H, thiirane- CH_2), $\delta = 2.593 \sim 2.573$ (dd, 1H, thiirane- CH_2), $\delta = 1.743 \sim 1.666$ (m, 2H, c), $\delta = 0.70198 \sim 0.6606$ (m, 2H, d), $\delta = 2.348$ and $7.145 \sim 7.202$ (残余甲苯, 积分比为 0.58:1)。

两者主要的区别是环氧基团和环硫基团上— CH_2 、—CH—的化学位移不同,在环氧基团上的化学位移稍微大一些,这是由于环氧键的电负性比环硫键大,这也同时证明了反应的正确性。

2.2 反应条件的影响

2.2.1 反应温度和催化剂用量对反应的影响

反应温度和催化剂用量对反应的影响如图 7 所示。由图 7(a)可知,反应开始时大量放热,会使反应温度上升到 50°C 并维持一段时间,这样会造成大



(a) 反应时间对反应的影响

(b) 催化剂质量分数对反应的影响

图 7 反应时间和催化剂用量对反应的影响

量副反应的发生并伴随有水解反应和凝胶现象,因此必须将温度控制在较低温度。由图 7 可知,后 2 个步骤在 25°C 下进行反应可以得到最高的产率,这是由于高温会抑制闭环反应的进行,因此在室温 25°C 为宜。

催化剂 $\text{HFB}_4\text{-SiO}_2$ 是一种高效的催化剂,仅仅需要质量分数为 2% 即可,过多反而不利于得到高产率。

2.2.2 原料比对反应的影响

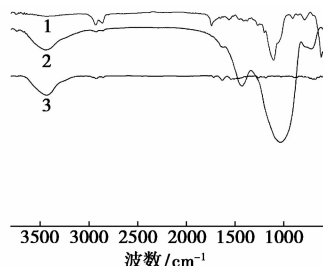
由于该反应是在固体表面进行的,考虑到后处理工艺,使 KSCN 过量而 KH560 尽可能的反应完全以简化后处理步骤。因此采用的原料摩尔比是 $n(\text{KSCN}):n(\text{KH560}) = 1.3:1$,这样能够使反应完全并且节约原料。

2.2.3 反应时间对反应的影响

由图 4 可知,时间的延长则会导致副反应的发生,产物浓度逐渐增加最终凝胶。所以,反应时间为 4 h 最佳。

2.3 偶联剂处理纤维

改性前后玻璃纤维的红外谱图如图 8 所示。由图 8 可以看出,TPTO 改性后玻璃纤维在 2922 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 附近出现了一 CH_3 和一 CH_2 —的伸缩振动峰,在 1080 cm^{-1} 附近的 Si—O 消失, 1020 cm^{-1} 处的玻纤峰大幅度下降和 1630 cm^{-1} 处新的峰生成,表明了 TPTO 与玻璃纤维表面已经形成了一定的化学键。



1—TPTO 水解;2—玻纤空白样;3—TPTO 改性后

图 8 改性前后玻璃纤维的红外谱图

TPTO 和 KH560 改性玻璃纤维和芳纶纤维的电镜扫描图分别如图 9 和图 10 所示。由图 9、图 10 中可以看出,经过环硫硅烷偶联剂 TPTO 改性过的纤维表面要比经过环氧硅烷偶联剂 KH560 改性过的表面更加粗糙,TPTO 与纤维的键合能力更强,更有利于纤维应用于复合材料中,起到提高复合材料强度和韧性的作用。

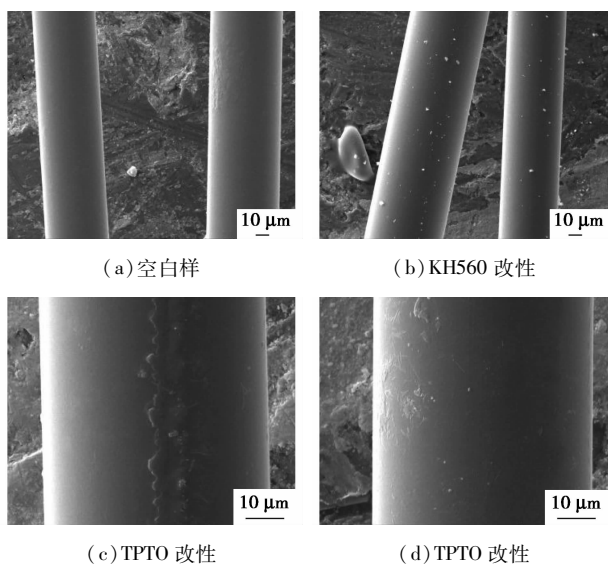


图 9 偶联剂改性玻璃纤维的电镜图片

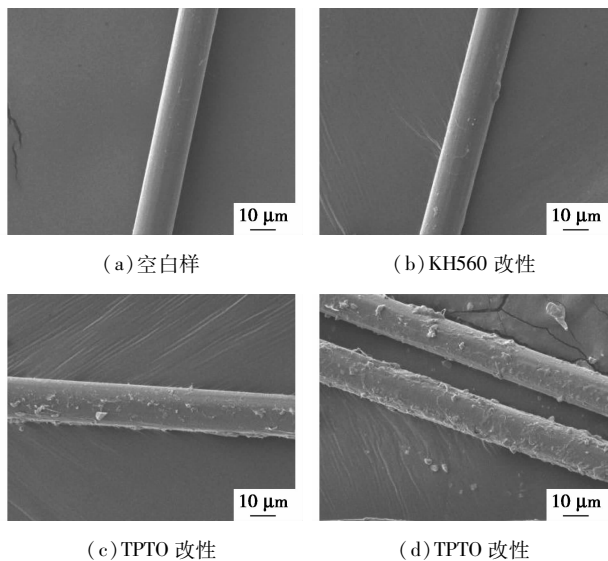


图 10 偶联剂改性芳纶纤维的电镜图片

采用 Wilhelmy 吊片法,将纤维单丝垂直伸入液体中,利用感应的受力变化来计算接触角^[30],计算式为: $F = P\gamma\cos\alpha$ 。式中, F 为仪器感应的受力情况, P 为纤维单丝的浸润周长, γ 为树脂的表面张力。结果如表 1 所示。

表 1 不同偶联剂改性纤维与环氧树脂的接触角 (°)

纤维	改性方法	E-51	E-54
		($\gamma = 33.505$)	($\gamma = 38.4515$)
玻璃纤维	空白样	105.45	104.10
	TPTO 改性	110.72	107.67
	KH560 改性	106.13	94.70
芳纶纤维	空白样	112.52	103.08
	TPTO 改性	118.43	91.27
	KH560 改性	112.91	104.96

由表 1 可以看出, TPTO 改性芳纶纤维在环氧 E-54 树脂中的接触角明显下降,而在其他体系中的接触角均上升; KH560 改性玻璃纤维在环氧 E-54 树脂中的接触角明显下降,而在其他体系中的接触角均小幅度上升或不变。

3 结论

(1) 成功合成出环硫硅烷偶联剂: γ -((2,3-环硫丙氧基)丙基)三甲氧基硅烷,反应原料是 γ -((2,3-环氧丙氧基)丙基)三甲氧基硅烷和硫氰酸甲(1:1.3),催化剂是 $\text{HFB}_4\text{-SiO}_2$ (2% mol),反应条件为:在冰盐浴中反应 15 min,再在室温下反应 4 h,最后经过一系列的后处理得到产物。

(2) 研究了自制环硫硅烷偶联剂和环氧硅烷偶联剂在纤维处理方面的差异,通过电镜可明显的看出环硫硅烷偶联剂能在纤维的表面嫁接更多反应基团,能更好地提高纤维和其他材料的界面作用。

(3) 探讨了改性纤维和环氧树脂 E-51 和 E-54 的界面作用,发现 TPTO 改性芳纶纤维和 KH560 改性玻璃纤维在 E-54 树脂中接触角明显下降,改善了其界面性能;为了能更好地应用该偶联剂,还将继续针对环硫硅烷偶联剂在其他树脂体系以及复合材料的层间强度方面进行研究。

参考文献

- [1] Wei dong, Zhang Xuling, Zeng Fandi. Synthesis and characterization of novalac epoxy-episulfide resin [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(4): 32 - 35.
- [2] 吕长利, 崔占臣, 杨柏. 高折射率环氧和环硫型光学树脂的研究进展 [J]. 应用化学, 2001, 18(5): 342 - 346.
- [3] Forouzan F, Bard A J, Mirkin M V. Voltammetric and scanning electrochemical microscopic studies of the adsorption kinetics and self-assembly of *n*-Alkanethiol Monolayers on Gold [J]. Israel Journal of Chemistry, 1997, 37(2/3): 155 - 163.
- [4] Rohwerder M, De Weldige K, Vago E, et al. Adsorption of self-assembled monolayers of mercaptan on gold [J]. Thin Solid Films, 1995, 264(2): 240 - 245.
- [5] Pan J, Tao N, Lindsay S M. An atomic force microscopy study of self-assembled octadecyl mercaptan monolayer adsorbed on gold (111) under potential control [J]. Langmuir, 1993, 9(6): 1556 - 1560.
- [6] Offord D A, John C M, Griffin J H. Contact angle goniometry, ellipsometry, XPS, and TOF-SIMS analysis of gold-supported, mixed self-assembled monolayers formed from mixed dialkyl disulfides [J]. Langmuir, 1994, 10(3): 761 - 766.
- [7] Gui J Y, Stern D A, Frank D G, et al. Adsorption and surface struc-

- tural chemistry of thiophenol, benzyl mercaptan, and alkyl mercaptans. Comparative studies at silver (111) and platinum (111) electrodes by means of Auger spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, low energy electron diffraction and electrochemistry [J]. *Langmuir*, 1991, 7(5): 955-963.
- [8] Bercegol H, Boerio F J. Enhanced raman spectroscopy at a non-metallic surface 1. Spacer layers of alkyl mercaptans on silver island films [J]. *Langmuir*, 1994, 10(10): 3684-3692.
- [9] Feng Y, Teo W K, Siow K S, *et al.* Corrosion protection of copper by a self-assembled monolayer of alkanethiol [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144(1): 55-64.
- [10] Seymour D L, Bao S, McConville C F, *et al.* A mercaptide intermediate on Cu(111) [J]. *Surface Science*, 1987, 189: 529-534.
- [11] Beecher J F. X-ray photoelectron spectroscopic studies of the bonding of phenyl sulfides to copper [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1991, 17(5): 245-250.
- [12] Agron P A, Carlson T A. Angular resolved UPS and XPS spectra of benzenethiol adsorbed on Cu(111) at 300 K [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1982, 20(3): 815-817.
- [13] Bao S, McConville C F, Woodruff D P. An angle-resolved photoemission study of the reaction of CH₃SH and (CH₃S)₂ with Cu (111) and Ni(100) [J]. *Surface Science*, 1987, 187(1): 133-143.
- [14] Sexton B A, Nyberg G L. A vibrational and TDS study of sulfur adsorbates on Cu(100): Evidence for CH₃S species [J]. *Surface Science*, 1986, 165(1): 251-267.
- [15] Mori K, Nakamura Y. Study on triazine thiols. V. Polymerization of 6-(4-vinylbenzyl propyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol on copper plates and their corrosion resistance [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1983, 21(11): 889-895.
- [16] Carron K T, Lewis M L, Dong J A, *et al.* Surface-enhanced Raman-scattering and cyclic voltammetry studies of synergetic effects in the corrosion inhibition of copper by polybenzimidazole and mercaptobenzimidazole at high temperature [J]. *J Mater Sci*, 1993, 28: 4099-4103.
- [17] Ohsawa M, Suëtaka W. Spectro-electrochemical studies of the corrosion inhibition of copper by mercaptobenzothiazole [J]. *Corrosion Science*, 1979, 19(7): 709-722.
- [18] Reinartz C, Fürbeth W, Stratmann M. Adsorption and characterization of molecular adhesion promoter monolayers on iron surfaces under UHV conditions [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1995, 353(5/6/7/8): 657-660.
- [19] Volmer M, Stratmann M, Viehhaus H. Electrochemical and electron spectroscopic investigations of iron surfaces modified with thiols [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1990, 16(1-12): 278-282.
- [20] Iranpoor N, Kazemi F. Cerium(IV) catalysis: Efficient conversion of epoxides to thiiranes [J]. *Synthesis*, 1996, 1996(07): 821-822.
- [21] Iranpoor N, Kazemi F. Stereospecific formation of S(-) styrene sulfide: Efficient conversion of epoxides to thiiranes catalysed with Ru(III) [J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(33): 11377-11382.
- [22] Mohammadpoor-Baltork I, Aliyan H. Bismuth(III) chloride: A mild and efficient catalyst for synthesis of thiiranes from oxiranes [J]. *Synthetic Communications*, 1998, 28(21): 3943-3947.
- [23] Iranpoor N, Zeynizadeh B. Conversion of epoxides to thiiranes catalyzed with TiO(TFA)₂ and TiCl₃(OTf) in the presence of ammonium thiocyanate or thiourea [J]. *Synthetic Communications*, 1998, 28(21): 3913-3918.
- [24] Iranpoor N, Tammi B, Shekarriz M. Conversion of epoxides to thiiranes with thiourea or ammonium thiocyanate catalyzed with poly(4-Vinyl Pyridine)-Ce(OTf)₄ [J]. *Synthetic Communications*, 1999, 29(19): 3313-3321.
- [25] Tamami B, Borujeny K P. Synthesis of thiiranes from oxiranes using cross-linked polystyrene supported aluminium chloride as a catalyst [J]. *Synthetic Communications*, 2004, 34(1): 65-70.
- [26] Tamami B, Kolahdoozan M. Synthesis of thiiranes from oxiranes in water using polymeric cosolvents [J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(7): 1535-1537.
- [27] Yadav J S, Reddy B V S, Reddy C S, *et al.* [Bmim]PF₆: A novel and recyclable ionic liquid for conversion of oxiranes to thiiranes in aqueous media [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2003, 68(6): 2525-2527.
- [28] Kaboudin B, Norouzi H. A new, efficient, and simple method for the synthesis of thiiranes from epoxides under solvent-free conditions [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45: 1283-1285.
- [29] Bandgar B P, Patil A V, Kamble V T, *et al.* An efficient synthesis of thiiranes from oxiranes using fluoroboric acid adsorbed on silica gel (HBF₄-SiO₂) as a catalyst under mild conditions in the absence of solvent [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 273(1): 114-117.
- [30] 代志双, 石峰晖, 张宝艳, 等. 碳纤维表面物理特性的表征及其对浸润性能的影响 [J]. *材料工程*, 2012, 3: 014. ■

一种利用汽车尾气余热进行自热重整制氢的制氢反应器 (CN 103693618A)

本发明公开了一种利用汽车尾气余热进行自热重整制氢的制氢反应器,包括依次连接的尾气进口管、汽化单元、反应单元、换热单元以及尾气出口管,所述换热单元包括外筒、内筒以及封堵在外筒和内筒两端的上端板和下端板,该换热单元内设有尾气流动通道、重整气流动通道以及液态碳氢化合物燃料流动通道;所述汽化单元包括外筒以及封

堵在外筒两端的上端板和下端板,该汽化单元内设有液态碳氢化合物燃料输送管、碳氢化合物燃料流动通道以及尾气流动通道;所述反应单元包括外筒、内筒以及封堵在外筒和内筒两端的上端板和下端板,该反应单元内设有反应腔、液态碳氢化合物燃料输送管以及尾气流动通道。本发明具有提高汽车燃油利用率的优点。