

硅酸钠与乙烯基三乙氧基硅烷的二维相关近红外光谱分析

符小慧, 张文博*

北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

摘要 关于超疏水涂层的制备有许多研究, 其中硅衍生物涂层是一个重点, 然而硅衍生物形成机理的研究还鲜有报道。以硅酸钠和乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)作为硅衍生物的反应物, 利用近红外光谱(near infrared, NIR)和二维相关分析(2D-correlation analysis, 2DCorr)方法探讨硅衍生物的反应机理。首先, 采用德国 Bruker 公司的 MPA 型傅里叶近红外光谱仪采集样品的光谱信息, 分析了 17 Wt% 硅酸钠、97 Wt% VTES 以及两者 1:5 摩尔比混合体系的分子结构变化特征, 结果发现: 混合体系在 $5\ 176\sim 4\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 范围内出现了 Si—O—H 和 Si—O—Si 基团的吸收峰, 说明溶液中两者混合后发生了水解缩合反应; 并发现 $10\ 262\ \text{cm}^{-1}$ 处的游离羟基减少并向低频方向偏移, $8\ 905\ \text{cm}^{-1}$ 处以氢键缔合的羟基增加; 含氢键的醇从 $7\ 203\ \text{cm}^{-1}$ 偏移至 $6\ 846\ \text{cm}^{-1}$ 。将硅酸钠和 VTES 按照 7 种不同摩尔比混合并搅拌成溶胶凝胶状, 采集这些样品的光谱信息, 并且对吸收峰进行归属, 结果发现: 随着 VTES 的比例增加, 游离羟基以及含氢键的醇减少, 结合羟基增加, 含硅基团也在增加。最后, 对不同摩尔比的混合体系的光谱数据进行基线校正, 运用软件 Matlab 6.5 计算基于摩尔比例扰动的二维相关光谱, 提高近红外光谱的分辨率和分析不同官能团之间的变化顺序。结果发现: $10\ 262\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的变化先于 $8\ 905\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的变化, $7\ 026(6\ 846)\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的变化晚于 $5\ 859\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的变化, $5\ 264(5\ 176)\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的变化晚于 $4\ 397\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的变化, $4\ 667\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的变化晚于 $4\ 397\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的变化。不同波数的吸收峰变化顺序对应其归属的官能团的变化顺序, 进而揭示了近红外光谱中基团变化的原因。硅酸钠和 VTES 两种溶液混合后形成的溶胶凝胶是具有三维网状结构的硅-聚合物, 这种聚合物具有疏水性质能被广泛应用。研究结果将有利于更深刻地理解硅酸钠和 VTES 混合体系水解缩合反应过程以及分子结构变化, 为其进一步的研究和使用提供参考。

关键词 近红外光谱; 二维相关光谱; 硅酸钠; 乙烯基三乙氧基硅烷

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0782-05

引言

在基底聚合物上涂覆硅衍生物从而制备疏水表面的研究有很多。例如, Chang 等^[1]采用溶胶-凝胶法制备了硅-聚合物复合材料, 在木材表面制备了超疏水有机-无机复合纳米涂料。但是关于硅衍生物形成机理的报道较少, 即如何生成具有疏水性质的硅-聚合物。以硅酸钠和乙烯基三乙氧基硅烷作为硅-聚合物的前驱体, 以此研究硅衍生物的反应机理。硅酸钠粘结力强, 可以由溶液自发转化为凝胶, 强化材料的密度和硬度, 乙烯基三乙氧基硅烷常作为硅烷偶联剂连接有机和无机界面, 易水解。两者相比于含氟的改性剂价格低

廉, 对环境更友好。分子光谱学的发展和应用为分子间相互作用的研究提供了基础。近红外光谱具有便捷、快速、无损等特点, 包含大量含氢基团的振动信息, 广泛运用于成分分析和食品性质预测^[2-3]。二维相关光谱能进一步揭示光谱中的信息^[4], 该方法能够提高光谱的分辨率, 实现谱带之间的相关分析。王世芳等^[5]利用二维近红外光谱分析水分对土壤的影响, 发现了水分掩盖表征土壤有机质信息的波段, 对土壤有机质检测造成干扰。本文用近红外光谱研究硅酸钠/乙烯基三乙氧基硅烷混合前后分子结构变化, 探究摩尔比例对混合体系反应过程的影响。在摩尔比例扰动下, 用二维相关光谱分析化学基团发生变化的先后顺序。这将有助于理解混合体系的反应机理, 为分子水平调控硅-聚合物超疏水涂膜

收稿日期: 2019-07-18, 修订日期: 2019-11-12

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAD14B0302), 教育部海外名师计划项目(MS2014DJLY005)资助

作者简介: 符小慧, 1994 年生, 北京林业大学材料科学与技术学院硕士研究生 e-mail: 867720861@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: kmwenbo@bjfu.edu.cn

的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MPA 型傅里叶近红外光谱仪(Bruker, 德国), 漫反射法测定; 直径 50 mm 的石英样品杯, 直径 20 mm 的安培瓶; 硅酸钠、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES), 上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 方法

室温下, 将 39 Wt% 硅酸钠用去离子水稀释成 17 Wt% 硅酸钠溶液, 将 17 Wt% 的硅酸钠溶液与 97 Wt% 的 VTES 按照 7 种摩尔比配制不同的混合溶液, 再将混合溶液磁力搅拌 1 h, 得到乳白色溶胶凝胶。

使用直径 20 mm 的安培瓶, 扫描 17 Wt% 硅酸钠溶液与 97 Wt% VTES 的近红外光谱; 使用直径 50 mm 的石英样品杯, 扫描不同摩尔比的硅酸钠/VTES 混合样品近红外光谱。采集的光谱分辨率为 8 cm⁻¹, 波数范围为 12 000~4 000 cm⁻¹, 测定 32 次取平均以提高信噪比。

2 结果与讨论

2.1 硅酸钠/乙烯基三乙氧基硅烷混合体系的近红外光谱

分别漫反射扫描 17 Wt% 的硅酸钠溶液、97 Wt% 的 VTES 以及两者摩尔比为 1 : 5 的混合体系, 所得近红外光谱如图 1 所示。VTES 和混合体系在 8 432 cm⁻¹ 都有吸收峰, 该吸收峰归属于乙氧基中 C—H 非对称伸缩振动的二级倍频^[6], 说明两种溶液混合后发生的水解反应不充分, 还有剩余的乙氧基。混合体系在 5 176~4 250 cm⁻¹ 范围内出现较密集的窄小吸收峰, 反映了含硅基团的振动, 说明两种溶液混合后发生了水解和缩合反应, 生成 Si—O—H 和 Si—O—Si 基团。VTES 水解后形成乙烯基硅醇和乙醇, 乙烯基硅醇上的硅羟基可能发生分子内缩聚反应, 形成乙烯基硅氧烷, 也可能与硅酸钠水解产生的硅羟基发生缩合。最终形成中间是 Si—O—Si, 外层是许多未水解的疏水—OC₂H₅、不参与

反应的 —CH=CH₂ 和少量—OH 基团的庞大三维网络^[7], 即硅-聚合物。

由于硅烷偶联剂的诱导作用, 在硅酸钠溶液中比较大的游离羟基吸收峰(10 262 cm⁻¹)在 VTES 和混合体系中变小并且向低频方向发生了偏移, 并且在混合体系的 8 905 cm⁻¹ 处附近发现结合羟基伸缩振动的吸收峰^[8], 说明游离羟基逐渐减少, 而羟基间逐渐以氢键的形式缔合。VTES 中 7 203 cm⁻¹ 处吸收峰归属于含氢键的醇, 发生了羟基伸缩振动的一级倍频^[9]。在混合体系中, 该吸收峰向低频方向移动至 6 846 cm⁻¹ 处, 并且吸收峰变宽, 说明两种溶液混合后, 乙醇上的羟基发生氢键缔合, 影响了吸收峰的位置。还有一个原因是混合体系的物态发生变化, 由液态转变为凝胶状, 使得羟基吸收峰向低频方向移动。

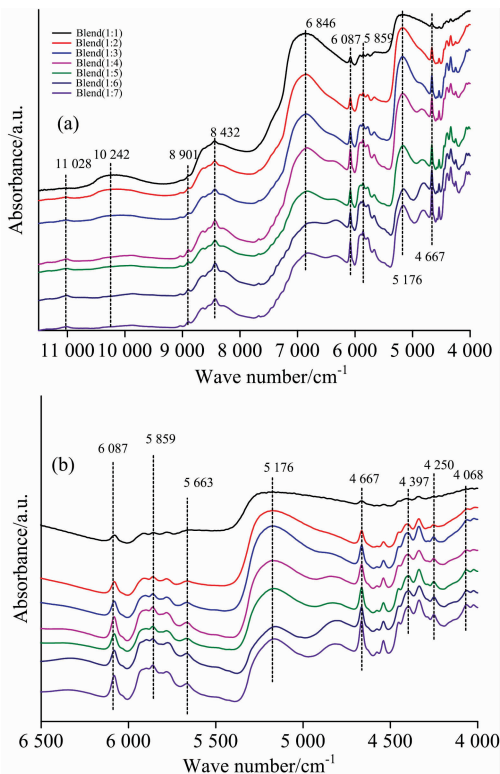


图 2 摩尔比 1 : 1~1 : 7 的硅酸钠与 VTES 混合体系的近红外光谱

(a): 11 500~4 000 cm⁻¹ 波段; (b): 6 500~4 000 cm⁻¹ 波段

Fig. 2 Near infrared spectra of sodium silicate and VTES blends with molar ratio of 1 : 1~1 : 7

(a): 11 500~4 000 cm⁻¹ band; (b): 6 500~4 000 cm⁻¹ band

为了研究摩尔比对混合体系的影响, 采集了摩尔比 1 : 1~1 : 7 的硅酸钠/VTES 的溶胶凝胶的近红外光谱, 如图 2 所示。当两种溶液混合比例较低时, 10 262 cm⁻¹ 处游离羟基的吸收峰还保持宽大的形状, 随着 VTES 比例的增加, 该处吸收峰逐渐变小并且向低频方向发生了偏移, 而 8 905 cm⁻¹ 附近结合羟基伸缩振动的吸收峰有增大的趋势。C—H 的吸收峰都随着 VTES 的比例增加而增大^[8-9], 因为 C—H 基团主要来源于 VTES, C—H 基团随着 VTES 的添加越来

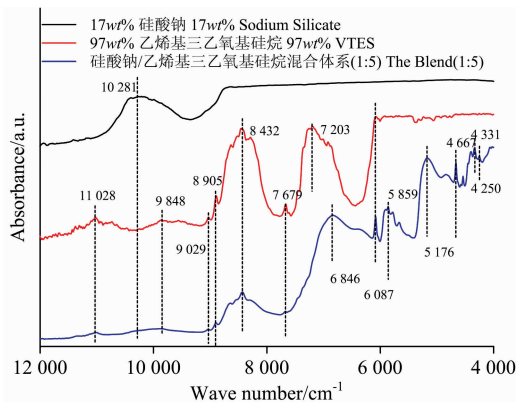


图 1 硅酸钠、VTES 与两者混合体系的近红外光谱

Fig. 1 Near infrared spectra of sodium silicate, VTES and their blend

越多。6 846 cm^{-1} 处吸收峰归属于含氢键的乙醇的伸缩振动的一级倍频^[9]，随着 VTES 的比例增大而减小，可能是因为溶液混合后放出的热量影响了乙醇分子间氢键的稳定性。

5 176~4 250 cm^{-1} 波段涉及到含硅基团的振动吸收，该波段的吸收峰较密集，故放大 6 500~4 000 cm^{-1} 波段作近红外光谱，如图 2(b) 所示。4 667 cm^{-1} 吸收峰归属于 Si—O—H 伸缩振动的二级倍频^[10]、4 250 cm^{-1} 吸收峰归属于 Si—O—Si 反对称伸缩振动的三级倍频^[11]，这些吸收峰都随着 VTES 比例的增加而增大，说明 VTES 的添加有利于水解和缩合反应。4 397 cm^{-1} 处附近出现多重峰，符合 Si—O—烷基吸收峰的特征，可以判断该吸收峰归属于 Si—O—C 不对称伸缩振动的三级倍频^[12]。根据上述近红外光谱分析的结果及相关文献，表 1 总结了硅酸钠/乙烯基三乙氧基硅烷混合体系近红外光谱的归属。

表 1 近红外光谱吸收峰的归属
Table 1 The assignments of NIR bands

波数/ cm^{-1}	振动方式	结构
11 028	3 rd OT C—H str.	CH ₃
10 262	2 nd OT O—H str.	游离羟基, H ₂ O
8 905	O—H combination	氢键羟基
8 432	2 nd OT C—H asym. str.	O—CH ₂ —CH ₃
6 846	1 st OT O—H str.	含氢键的醇
6 087	C—H str.	CH=CH ₂
5 859	C—H str.	CH ₂
5 176	Si—O—H str. + Si—O—Si def.	Si—O—H, Si—O—Si
4 667	2 nd OT Si—O—H str.	Si—O—H
4 397	3 rd OT Si—O—C asym. str.	Si—OC ₂ H ₅
4 250	3 rd OT Si—O—Si asym. str.	Si—O—Si

注: OT: 倍频; asym.: 不对称振动; str.: 伸缩振动; bend.: 弯曲振动; def.: 变形振动; +: 合频; 1st, 2nd, 3rd 分别指一级, 二级, 三级倍频

Note: OT: overtone; asym.: antisymmetric; str.: stretching vibration; bend.: bending vibration; def.: deformation vibration; +: combination band; 1st, 2nd, 3rd refer to the first, second and third frequency doubling respectively

2.2 硅酸钠/乙烯基三乙氧基硅烷混合体系的二维近红外光谱

在图 3 的同步相关光谱中，两个比较强的自相关峰出现在 10 262 和 8 432 cm^{-1} ，说明这两个波数对于 VTES 的浓度扰动很敏感。此外，10 262 与 8 905 cm^{-1} 之间有一负的交叉峰形成，即 $\Phi(\nu_1, \nu_2) < 0$ ，表明两个波数的变化方向相反，随着 VTES 的比例增大，10 262 cm^{-1} 处的吸收减少，而 8 905 cm^{-1} 的吸收增加；异步图中，10 262 与 8 905 cm^{-1} 之间的交叉峰也为负 ($\Psi(\nu_1, \nu_2) < 0$)，表示 10 262 cm^{-1} 处吸收峰的变化要先于 8 905 cm^{-1} 处吸收峰的变化，说明水分子的游离羟基随着 VTES 的比例增大逐渐减少，羟基逐渐以氢键缔合，因此结合—OH 增加。

在图 4 的同步相关光谱中，三个自相关峰分别出现在 7 026(6 846)，5 859 和 5 176 cm^{-1} ，其中 5 176 cm^{-1} 处的峰对混合体系比例的变化最敏感，因为等高线最密集。7 026

(6 846) 与 5 859 cm^{-1} 两个波数的变化方向相反，所以随着 VTES 的比例增大，7 026(6 846) cm^{-1} 处吸收峰强度逐渐减弱，而 5 859 cm^{-1} 处吸收峰强度逐渐增强。由于该交叉峰在异步图上为正，则表示 7 026(6 846) cm^{-1} 处吸收峰的变化要晚于 5 859 cm^{-1} 处吸收峰的变化，所以在反应过程中，—OH 的变化要晚于—CH₂ 的 C—H 的变化，恰好说明水解反应是在硅氧烷的添加之后发生。

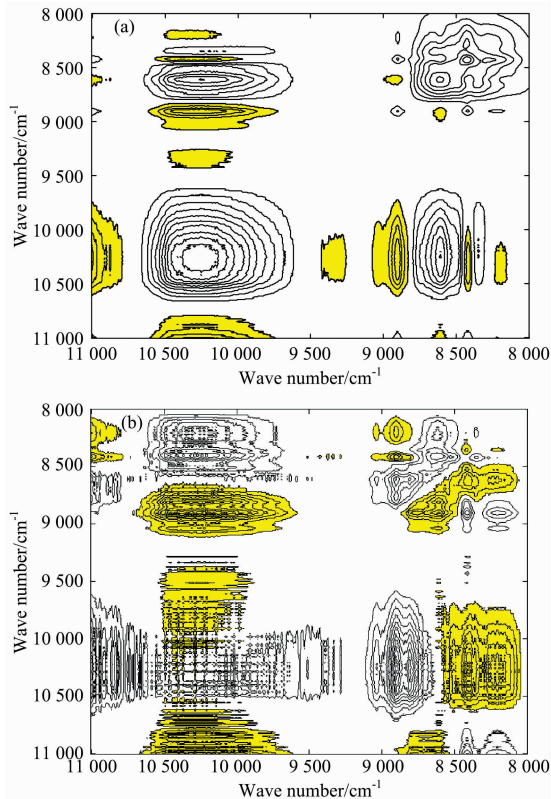


图 3 混合体系在 11 000~8 000 cm^{-1} 波段的二维同步 (a) 和异步 (b) 相关光谱

Fig. 3 2-dimensional synchronous (a) and asynchronous (b) correlation spectra of sodium silicate/VTES mixed system at 11 000~8 000 cm^{-1} band

在图 5 的同步相关光谱中，5 264(5 176) 和 4 397 cm^{-1} 处出现了自相关峰。它们之间的交叉峰为正峰，表明两个波数的变化方向相同，都随着 VTES 的比例增大而吸收增强。而这两个波数的交叉峰在异步图中为负，则表示 5 264 (5 176) cm^{-1} 处吸收峰的变化要晚于 4 397 cm^{-1} 处吸收峰的变化。相似地，4 667 与 4 397 cm^{-1} 在同步图中交叉峰为正，而在异步图中交叉峰为负，而 4 667 cm^{-1} 归属于 Si—OH 伸缩振动的二级倍频，所以在反应过程中 Si—OH 的变化要晚于 Si—O—C 的变化，恰好说明 Si—OC₂H₅ 发生水解后生成硅醇。

3 结 论

结合近红外光谱和二维相关分析方法研究了硅酸钠和

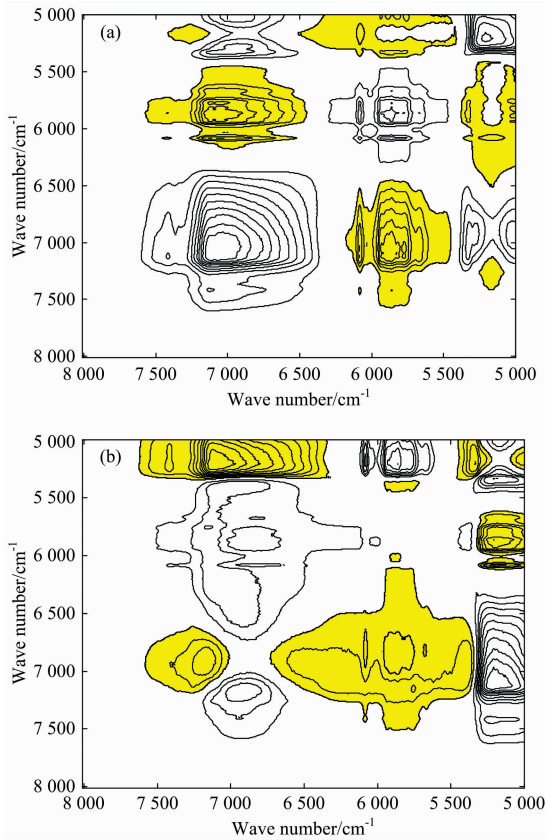


图 4 混合体系在 $8\ 000\sim 5\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维同步 (a) 和异步 (b) 相关光谱

Fig. 4 2-dimensional synchronous (a) and asynchronous (b) correlation spectra of sodium silicate/VTES mixed system at $8\ 000\sim 5\ 000\ \text{cm}^{-1}$ band

VTES 两种溶液混合前后的结构变化特征, 对相关基团的吸收峰进行归属, 并分析了摩尔比例扰动下官能团的变化顺序。结果表明溶液混合后发生了水解缩合反应, 形成硅衍生

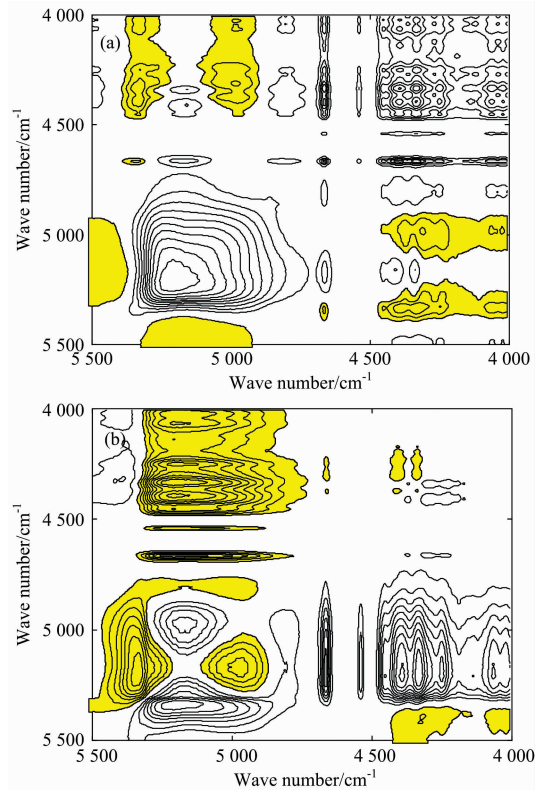


图 5 混合体系在 $5\ 500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维同步 (a) 和异步 (b) 相关光谱

Fig. 5 2-dimensional synchronous (a) and asynchronous (b) correlation spectra of sodium silicate/VTES mixed system at $5\ 500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ band

物的溶胶凝胶。随着 VTES 的比例增加, 游离羟基减少并向低频方向偏移, 以氢键缔合的羟基增加。研究结果有利于理解硅衍生物前驱体的反应机理, 为进一步的研究和使用提供参考。

References

- [1] Chang H, Tu K, Wang X, et al. *BioResources*, 2015, 10(2): 2585.
- [2] Barbin D F, Kaminishikawahara C M, Soares A L, et al. *Food Chemistry*, 2015, 168(1): 554.
- [3] Viegas T R, Mata A L M L, Duarte, et al. *Food Chemistry*, 2016, 190: 1.
- [4] Noda I. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(2): 167.
- [5] WANG Shi-fang, CHENG Xu, SONG Hai-yan(王世芳, 程旭, 宋海燕). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(10): 3249.
- [6] Rao A V, Gurav A B, Lathe S S, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 352(1): 30.
- [7] Liu M, Qing Y, Wu Y, et al. *Applied Surface Science*, 2015, 330(1): 332.
- [8] CHU Xiao-li(褚小立). *Molecular Spectroscopy Analytical Technology Combined with Chemometrics and Its Applications(化学计量学方法与分子光谱分析技术)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2011.
- [9] Workman Jr J, Weyer L. *Practical Guide to Interpretive Near Infrared Spectroscopy(近红外光谱解析实用指南)*. Translated by CHU Xiao-li, XU Yu-peng, TIAN Gao-you(褚小立, 许育鹏, 田高友, 译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2009.
- [10] Wang S, Liu C, Liu G, et al. *Applied Surface Science*, 2011, 258(2): 806.
- [11] Liu H, Jiang Y, Liu D, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2018, 96: 101.
- [12] Liu Y, Huang M, Cai D, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2012, 21(8): 523.

Two-Dimensional Correlation Near Infrared Spectroscopy Analysis of Sodium Silicate and Vinyl Triethoxy Silane

FU Xiao-hui, ZHANG Wen-bo*

Material Science and Engineering of Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

Abstract There are many studies on the preparation of superhydrophobic coatings, among which silicon derivative coating is a key point. However, there are a few reports on the formation mechanism of silicon derivatives. In this paper, sodium silicate and ethylene triethoxysilane (VTES) were used as reactants of silicon derivatives. The reaction mechanism of silicon derivatives was studied by near infrared spectroscopy (NIR) and two dimensional correlation analysis (2DCorr). Firstly, the spectral information of samples was collected by MPA Fourier near infrared spectrometer of Bruker Company, Germany. The molecular structure changes of 17 Wt% sodium silicate, 97 Wt% VTES and their blend of 1 : 5 molar ratio were analyzed. The results showed that the absorption peaks of Si—O—H and Si—O—Si groups appeared in the range of $5\,176\sim 4\,250\text{ cm}^{-1}$ in sodium silicate/VTES blend, which indicated that the hydrolysis and condensation reaction took place after the solutions were mixed. In addition, the free hydroxyl groups at $10\,262\text{ cm}^{-1}$ decreased and shifted to low frequency, and hydroxyl groups associated with hydrogen bond increased at $8\,905\text{ cm}^{-1}$. Secondly, sodium silicate and VTES were mixed and stirred into sol-gel shape according to seven different molar ratios. The spectral information of the samples was also collected by near infrared spectrometer, and the absorption peaks of the related groups in sodium silicate/VTES blend were assigned. The results showed that with the increase of VTES ratio, the number of free hydroxyl groups and alcohols containing hydrogen bond decreased, while the number of combined hydroxyl groups and silicon groups increased. Finally, the spectral data of sodium silicate/VTES blend with different molar ratios were corrected by baseline correction, and the two-dimensional correlation spectra based on molar proportion disturbance were calculated by using the software Matlab 6.5. So, the resolution of the near infrared spectrum was improved and the change sequence among different functional groups was analyzed. The results showed that the change of absorption peak at $10\,262\text{ cm}^{-1}$ was prior than that at $8\,905\text{ cm}^{-1}$, the change of absorption peak at $7\,026(6\,846)\text{ cm}^{-1}$ was later than that at $5\,859\text{ cm}^{-1}$, the change of absorption peak at $5\,264(5\,176)\text{ cm}^{-1}$ was later than that at $4\,397\text{ cm}^{-1}$, and the change of absorption peak at $4\,667\text{ cm}^{-1}$ was later than that at $4\,397\text{ cm}^{-1}$. The variation order of absorption peak at different wavenumber corresponded to the variation order of functional group assigned to them, which further revealed the reason for the change of functional groups in near infrared spectra. The sol-gel formed by blending two solutions of sodium silicate and VTES is a silicon-polymer with three-dimensional network structure. The polymer has hydrophobic properties and can be widely used. The results will be helpful to understand the hydrolysis and condensation reaction process and molecular structure changes of sodium silicate /VTES blend, and provide reference for further research and application.

Keywords Near infrared spectroscopy; Two-dimensional correlation spectrum; Sodium silicate; Vinyl triethoxysilane

(Received Jul. 18, 2019; accepted Nov. 12, 2019)

* Corresponding author