

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 620.193.7

АДСОРБЦИЯ ОРГАНОСИЛАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. 1. АДСОРБЦИЯ НА МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2021 г. М. А. Петрунин¹, *, Л. Б. Максаева¹, Н. А. Гладких¹, Т. А. Юрасова¹,
В. А. Котенев¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

Органофункциональные силаны – соединения, способные адсорбироваться на поверхностях неорганических материалов и, полимеризуясь, образовывать поверхностные слои, которые способствуют усилению адгезионного взаимодействия между поверхностью неорганического материала и полимером (связующим в наполненных композитах или полимерным покрытием). Для понимания природы физико-химических процессов, протекающих при формировании поверхностных слоев на минеральных наполнителях в композиционных материалах и механизма действия органосиланов, предпринята попытка проанализировать имеющуюся информацию о взаимодействиях между молекулами органосиланов и поверхностью минеральных неорганических материалов в различных средах, об адсорбции органосиланов на поверхности неорганических материалов.

Ключевые слова: адсорбция, органосиланы, изотерма адсорбции, монослой, хемосорбция, полимолекулярная адсорбция, наполненные композиты, железо, сталь, алюминий, медь, цинк, пьезокварцевое нановзвешивание

DOI: 10.31857/S004418562105020X

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с внедрением в промышленность разных стран композиционных материалов (композитов), т.е. полимеров, армированных минеральными волокнами, успешно сочетающих полезные свойства пластика и минералов, вопросы увеличения и сохранения прочности адгезионных соединений неорганическая подложка-полимер играют важную роль в различных областях человеческой деятельности [1–3]. Создание композиционных материалов (композитов) стало объектом особого внимания исследователей только во второй половине 20-го столетия [3, 4], хотя идея применения двух или более исходных материалов в качестве компонентов, образующих композиционную среду, существует с тех пор, как люди стали иметь дело с материалами. Цель создания композитов состояла в том [4], чтобы достичь комбинации свойств, не присущей каждому из исходных материалов по отдельности. Исходя из этих представлений, композит можно изготавливать из компонентов, которые сами по себе не удовлетворяют всем предъявляемым к материалу требованиям, однако конечный материал полно-

стью им удовлетворяет, превосходя по характеристикам каждый из компонентов. Поскольку требования, предъявляемые к композитам, могут относиться к физическим, химическим, электрическим и магнитным свойствам, при создании композитов оказалось необходимым участие исследователей разных специальностей. Промышленное производство армированных пластиков началось после 1940 г. в США, когда в качестве упрочняющего наполнителя начали использовать стеклянное волокно. В 1941 г. получили армированные стекловолокном композиты на кремнийорганической основе, которые оказались прекрасным теплоустойчивым электроизоляционным материалом, но слишком дорогим для использования в конструктивных целях. В том же году были изготовлены первые полиэфирные стеклопластики из смолы на основе аллилдигликоля карбоната (торговая марка – CP-3) [4]. В 1942 г. стали доступны полиэфирные смолы на основе малеинатов, отверждаемые при низких давлениях. Уже в 1944 г. эти смолы применялись в военной промышленности США для производства защитных шлемов, при строительстве самолетов и подводных лодок. По-

явление эпоксидных смол в начале 50-х годов 20-го столетия вызвало бурное развитие стеклопластиков и до 1970 г. практически все конструкционные пластики армировались стекловолокном. Рост производства композитов во второй половине 20 века составлял 6.5% ежегодно [5], и к 1979 в промышленности было использовано количество смолы, наполнителя и армирующих волокон, достаточное для производства 4 млн т композитов, общая стоимость которых составила 6 млрд долларов [5]. Объем производства композитов продолжал увеличиваться и в 21 веке [6].

Одновременно с созданием композитов, на стыке различных областей знания возникла и наука о композитах [4, 5], которая почти сразу же стала давать практические результаты. Например, было определено, что одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных и армированных систем, является адсорбция полимеров на поверхности наполнителя [7]. Структура формирующегося при адсорбции поверхностного слоя полимера определяет важнейшие физико-химические и механические свойства композиционных материалов [7]. Кроме этого, было установлено [4], что механические характеристики полимерных композитов, армированных волокнами, зависят главным образом от трех факторов: прочности и упругости волокна, прочности и химической стабильности смолы, прочности связи между смолой и волокном, от которой зависит эффективность передачи напряжения через поверхность раздела. Было показано, что каждый из перечисленных факторов может определять механические свойства композитов. Известно [4, 5], что максимальная реализация свойств полимерной матрицы и армирующего наполнителя в композитах возможна только при наличии оптимальной адгезии между полимером и поверхностью наполнителя. Условия же обеспечения высокой адгезии часто бывает трудно установить, поэтому в литературе этот вопрос отражен недостаточно подробно. Известно, что адгезия, обусловленная только плотным контактом между органическим полимером и гидрофильным минералом, не всегда обеспечивает образования водостойкого адгезионного соединения [8]. Такое соединение часто не может быть образовано и посредством прямых химических связей, так как органический полимер с устойчивыми ковалентными связями и минерал с ионными связями являются слишком разнородными материалами. Хорошая адгезия между такими разнородными материалами может быть получена в результате использования третьего материала в виде промежуточного слоя между матрицей и наполнителем [4, 8, 9]. Обычно в качестве промежуточного (аппретирующего) слоя на поверхности раздела полимер – минеральный наполнитель применяют смешанные органическо-неор-

ганические соединения (промоторы адгезии, аппреты), использование которых приводит к повышению адгезии на поверхности раздела и, тем самым, к улучшению механических свойств композитов и их стойкости к воздействию влаги [8]. В 70–90-е гг. 20-го века в качестве аппретирующих добавок (в случае композитов) или сцепляющих реагентов (“coupling agents”) (применяемых для увеличения прочности соединений металл-полимер) использовали органотитанаты, органоцирконаты, органофосфаты, β -дикетоны, малеаты и др. [8–11]. Однако, наиболее эффективными оказались аппреты и сцепляющие реагенты на основе органосиланов [8, 12–14] общей формулы $R_nSi(OR)_{4-n}$, способные направленно модифицировать свойства межфазных границ, улучшать адгезию, ингибировать химическую деградацию и коррозионное растворение неорганических материалов [15–20].

Для понимания природы физико-химических процессов, протекающих при формировании поверхностных слоев на минеральных наполнителях в композиционных материалах и механизма действия органосиланов, предпринята попытка проанализировать имеющуюся информацию о взаимодействиях между молекулами органосиланов и поверхностью неорганических материалов в различных средах.

2. АДСОРБЦИЯ ОРГАНОСИЛАНОВ НА МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Органосиланы широко применяли для обработки поверхности минерального наполнителя в композитах [2, 4, 21], не только для увеличения адгезии полимерного связующего к поверхности минерального наполнителя, но и для улучшения механических характеристик композитов [8, 22, 23].

Считают [23–25], что при нанесении из водного раствора молекула силана взаимодействует с поверхностью неорганического субстрата, находясь в гидролизованном виде, т.е. в виде силантриола (реакция (1)).



На структуру образующегося слоя силана на поверхности и, соответственно, на механические и физические свойства композитов влияют следующие факторы: структура силана в обрабатываемом растворе, органофункциональность силанов, условия осушения, топология поверхности субстрата и ее химическое состояние [26]. Кроме того, варьироваться могут и такие свойства самой фазы силана на поверхности, как ориентация адсорбируемой молекулы, однородность и толщина силанового слоя, молекулярный вес и его распределение, степень и наличие органофункциональности для сополимеризации с полимерной матрицей, взаимодействия между поверхностью и органическим радикалом в молекуле си-

лана – R, структурный градиент и количество физически сорбированного силана во внешних слоях. При нанесении силанов на минеральные волокна, силаны адсорбируются на поверхности, образуя полислои [4]. Пленки, осажденные из 0.1–5% водных растворов, имеют толщину 50–200 Å при толщине монослоя 5–10 Å [27]. Амино-содержащий силан, адсорбированный на стекле из 1%-ного раствора в метилэтилкетоне, и винил-силан, адсорбированный на стекле из 1%-ного раствора в метилэтилкетоне, имеют толщину только 8–10 Å [4, 27]. Исследование физико-химических характеристик силанового слоя показало [28], что получаемый на поверхности стекловолокон слой аппрета является “толстым” (по сравнению с размером молекул), неоднородным и вызывает образование волоконных агломератов. После экстрагирования модифицированных волокон водой, около 80% нанесенного силанового аппрета удаляется, а остальная часть присутствует в виде островков. Электронно-микроскопически установили, что поверхностный слой аппрета значительно отличается от монослоя, для которого характерно правильное расположение молекул (согласно представлением о химическом связывании) [28]. В работе [4] на электронной микрофотографии стекловолокна, обработанного 0.1%-ным водным раствором силана, наблюдали большое количество гидролизованного силана в матрице между волокнами наполнителя. Промывание стекловолокон горячей водой приводило к разрушению большей части силановых мостиков, не ухудшая свойств композитов, армированных таким стекловолокном. На основании описываемых результатов, авторы [4] делают вывод, что для прочной связи волокна с полимером достаточно наличия на стеклянной поверхности мономолекулярного слоя аппрета.

В работе [29], для получения доказательств образования химической связи аminosиланового связующего агента, для изучения процессов, происходящих при проведении процедур экстракции и эпоксидирования авторы одновременно использовали методы РФЭС и вторичную-ионную масс-спектропию (ВИМС). Адгезия к стекловолокну связана по мнению авторов с кислотно-основными взаимодействиями между участками на поверхности стекловолокна, силановым сцепляющим реагентом и полимером. Кислотность и основность поверхности, определенные с помощью микроулонометрии в сочетании с анализами РФЭС, послужили основой для предложения моделей механизмов адсорбции силана, а также связывания с матрицей. Эти результаты, в дополнение к микроскопическому исследованию образцов микро- и макрокомпозитов, помогли рационализировать свойства усиленных волокнами однонаправленных эпоксидных и полиэфирных композитов. Кроме того, при исследовании ад-

сорбции широкого ряда органосиланов (амино-, глицидокси-, метакрил- и меркаптосодержащих) на стекловолокнах из Е-стекла было показано [29], что толщина адсорбированных слоев находилась в пределах 1.5–3.0 нм и показано, что эти толщины коррелируют с длиной органической функциональной группы в каждом изученном силане.

В [4, 25, 30] исследована адсорбция фторсодержащего силана $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ на нержавеющей стали и стекле из разбавленных растворов в 1-хлорнафталине. Результаты определения смачиваемости этих поверхностей показали [25], что адсорбированная пленка представляет собой ориентированный монослой с хорошо воспроизводимыми свойствами поверхности. Полученные результаты указывали на то, что наружный слой адсорбированной пленки обогащен плотноупакованными $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6$ -группами. Тем не менее, согласно эллипсометрическим измерениям, осажденная пленка является полимерной и ее толщина приблизительно равна 400 Å. Даже после промывания этих пленок очищенным фреоном TF (формулы $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}_2$) оставшаяся адсорбированная пленка имеет толщину приблизительно 230 Å [4]. Исследование адсорбции двух хлорированных органосодержащих силанов на кремнии и нержавеющей стали показало наличие на поверхности хорошо ориентированных адсорбированных силанов [30]. После промывания обработанной поверхности ацетоном оказалось, что пленки полимолекулярны и имеют толщину 233 Å для $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и 50–65 Å для $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

Данные по эллипсометрии пленок осажденного силана согласуются с представлениями о химическом взаимодействии органосодержащих триалкоксисиланов в присутствии воды [14]. В слабокислой среде (pH 3–5) алкоксисиланы быстро гидролизуются с образованием мономерных силантриолов, а затем медленно конденсируются в полимерные органические силоксаны.

Скорость конденсации полисилоксанов в значительной степени зависит от pH среды, концентрации, наличия спиртов или ионов фтора, температуры и т.п. При pH 7–9 конденсация протекает очень быстро. Авторы [4] полагают, что по мере старения водных растворов нейтральных органосодержащих силанолов будет увеличиваться толщина силоксановой пленки, образующейся на поверхности, погруженной в раствор [4].

Таким образом, вид силоксановой пленки, адсорбированной на минеральной поверхности, зависит от природы органической функциональной группы органосилана, воздействия воды, pH среды, от интенсивности старения раствора силана и наличия специфического катализатора, например иона фтора. Результаты эллипсометриче-

ских измерений позволили предположить, что органосилановые аппреты осаждаются на минеральных поверхностях в виде полимерной пленки с определенной ориентацией органических функциональных групп при атоме кремния, а не в виде мономолекулярной пленки силанов [4].

Изучение адсорбции аминопропилсодержащего силана на стекле показало, что гидролизованый 3-аминопропилсиланол образует на стекле полимолекулярный слой [14]. После выдержки в воде при 25°C уже через 20 мин более 97% пленки подвергается гидролизу. После выдержки в воде при 100°C в течение 100 мин остается только небольшая часть органосиланового аппрета в виде пленки, в которой одна молекула силана приходится на площадь 125 Å². Но даже и такое незначительное покрытие поверхности стекла силанами является, по мнению авторов, эффективным для увеличения адгезии стекловолокна к смолам, применяемым в композитах [4]. Использование метода гравиметрической адсорбции показало [31], что на поверхности окиси кремния площадью 100 Å² может разместиться около 1.7 адсорбированных молекул силана. Хемосорбированный триметилхлорсилан занимает примерно такую же площадь (1.59 молекул на 100 Å²). Энергия активации процесса химического взаимодействия метилхлорсиланов с окисью кремния при 300°C составляет: для (CH₃)₃SiCl 37 ккал/моль, для (CH₃)₂SiCl₂ – 31 и для CH₃SiCl₃ – 30 ккал/моль. Хемосорбция с уменьшением количества зафиксированных ИК-спектроскопией поверхностных силанольных групп происходит также при кипячении окиси кремния с толуольными растворами органосодержащих триметоксисиланов и последующем высушивании ее при 150°C [30].

Методом комбинационного рассеяния с использованием в качестве источника возбуждения аргонного лазера [31] изучали взаимодействие силанового аппрета с поверхностью волокон из Е-стекла и окиси кремния. Результаты экспериментов показали, что после выдержки в 2–3%-ном водном растворе винилтриэтоксисилана с последующей сушкой, поверхность волокна, по-видимому, химически связывается с винилсилоксановым полимером. В процессе полимеризации метилметакрилата при условии контакта с обработанными волокнами 30–40% винилсилоксановых групп реагирует со стеклом. На волокнах из двуокиси кремния с метилметакрилатом сополимеризуется только около 5% винилсилоксанов. Не ясно, вызвано ли это некоторой каталитической активностью стекла или большей реакционной способностью винилсилоксанов вследствие повышенной плотности слоя силанов. В течение длительного времени высказывались лишь предположения о сополимеризации винилсилоксанов на поверхности стекла с ненасыщенными мономерами, од-

нако приведенный выше результат указывает на возможность протекания такой реакции на поверхности раздела смола – стекло [4].

С использованием ИК-спектromетрии и газовой хроматографии изучали взаимодействие тетраэтилортосилана с пылеобразной окисью кремния при различных температурах [32]. Было установлено, что при 25°C реакция по существу не идет, а при 100°C уже через небольшой промежуток времени наблюдаются следы побочных продуктов реакции. При нагреве до 165°C конденсация проходит как с гидратированной, так и с предварительно высушенной окисью кремния. Силанольные сита принимают участие в реакции, которая приводит к образованию этанола и новой силоксановой связи. Эти сита могут быть снова гидратированы после термического разрушения обработанных поверхностей в вакууме.

В работах [24, 33–35] было показано, что аминная группа триаминопропилтриэтоксисилана каталитически влияет на конденсацию силанолов, находящихся на поверхности окиси кремния с алкоксисиланами.

Авторы [4] считают, что пленка адсорбированного силана состоит из легко удаляемых наружных слоев и “плотно” связанного полимера вблизи поверхности раздела. По мнению авторов, для получения пленок органосиланового аппрета с оптимальными характеристиками следует наносить покрытие толщиной от 8 до 70 молекулярных слоев, что связано с неравномерным распределением аппрета на поверхности волокон.

В подтверждении вышесказанного, в работах [22, 24] было установлено, что силановые аппреты, как правило, адсорбируются на поверхности минеральных наполнителей композитов не в виде регулярно ориентированных мономолекулярных слоев, а в виде многослойных пленок различной ориентации, зависящей от условий осаждения. Большая часть такой пленки легко удаляется водой или органическими растворителями, однако небольшая часть (часто меньше одного мономолекулярного слоя) прочно удерживается поверхностью, при этом даже следы аппрета на стеклянном волокне улучшают свойства композитов [22].

Силанолы, алкокси- или хлорсиланы, нанесенные на поверхность стекла или двуокиси кремния, соединяются с силанольными группами поверхности водородными связями [24]. При воздействии температуры или в присутствии катализаторов силаны химически связываются с поверхностью, образуя силоксаны (реакция (2)) [24]. Силоксановые связи между молекулами силана и поверхностью устойчивы по отношению к воздействию воздуха или водяного пара. Так, выдерживание модифицированной органосиланом и термообработанной стеклоткани в условиях

нерального наполнителя. Особенно эффективны силановые аппреты в композитах, содержащих кислотные и нейтральные наполнители, такие, как двуокись кремния, стекло и окись алюминия. Значительно менее действенны они при контакте с щелочными поверхностями (магний, асбест, углекислый кальций). Аналогично этому и поверхности различных металлов, окислов и силикатов по-разному взаимодействуют с органическими адгезивами [22].

Поверхности неорганических материалов, таких как металлы, окислы, силикаты и стекло состоят из гидратированных гидроксильных групп, находящихся в равновесии с атмосферной влагой [39]. Во влажной среде на поверхности этих веществ возникает электрокинетический поверхностный потенциал (дзета-потенциал), величина которого определяется концентрацией ионов H^+ и OH^- . Значение рН, при котором дзета-потенциал поверхности равен нулю, называют изоэлектрической точкой поверхности (ИЭТП). Если рН поверхности в водной среде выше, чем ИЭТП, она заряжена отрицательно, если ниже – положительно [36–39].

Для стеклянных волокон, используемых в стеклопластиках, ИЭТП сложно определить. При изучении волокон из Е- и S-стекла методом Оже-спектроскопии обнаружили [12, 22], что состав их на поверхности и в глубине существенно различается. Поверхность стандартного Е-стекла по сравнению с его объемом бедна магнием, бором и кальцием, но богата фтором, кремнием и алюминием; на поверхности S-стекла больше магния и алюминия, чем во внутренних слоях. В результате термообработки и промывки состав поверхности волокон изменяется. Изоэлектрическая точка для двух изучаемых типов стекловолокон находилась между значениями, приведенными в литературе для порошков диоксида кремния и волокон Е-стекла лабораторного формования [12, 22, 36]. Хемосорбция метакрилсодержащего силана приводила к уменьшению значения ИЭТП на несколько единиц рН [36], указывая на то, что этот силан может обогащать межфазную поверхность только кислыми силанольными группами (имеющими $pK_a = 3$ [22, 38]), даже, учитывая нейтрализацию силанольных групп поверхности стекла при химическом взаимодействии молекул метакрилсодержащего силанола с поверхностными силанольными группами стекла [37]. Адсорбция аминоксодержащего силана приводила к увеличению ИЭТП на несколько единиц рН [37] за счет своей аминогруппы (являющейся основанием типа Бренстеда с $pK_a = 10$ [38]).

Силанолы ($Si-OH$, имеющие рК силанольной группы около 3 единиц [22, 38]) наиболее эффективны на поверхностях с ИЭТП, лежащих в пределах значений 2–9, и значительно менее эффек-

тивны при контакте с поверхностями, имеющими щелочную реакцию. Полиэфирные и эпоксидные композиты на основе обработанного силаном стеклянного волокна примерно в одинаковой степени сохраняют прочность после кипячения в водных средах с рН 2–10 [22, 38].

Несмотря на то, что в результате электростатического притяжения между полимерами, модифицированными силанами, и поверхностью минеральных наполнителей не возникает водостойких связей, электрокинетические силы весьма важны для ориентации полярных молекул, осаждающихся на поверхности из водной среды [22]. Так, при изучении флотационных агентов для минеральных окислов было обнаружено [40], что положительно заряженные агенты, например гидрохлориды алкиламины, эффективнее в растворах более щелочных, чем ИЭТП минерала. Отрицательно заряженные флотационные агенты, в частности алкилсульфонаты или алкилкарбоксилаты, более пригодны для кислых растворов. Аналогично этому можно ожидать, что алкилсиланолы с $pK_a = 3$ должны наиболее активно адсорбироваться на поверхности окислов из более кислых растворов, чем изоэлектрическая точка поверхности. Положительно заряженные силаны особенно чувствительны к изменению значений рН, близких к ИЭТП минеральных поверхностей. При нанесении из более щелочных растворов положительно заряженные группы силана притягиваются поверхностью, и аппрет легко осаждается. При использовании более кислых растворов для ориентации силанолов на поверхности необходимо очень сильное воздействие.

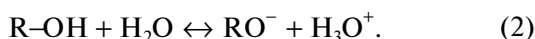
Для изготовления композитов с полиэфирной смолой в [41] использовали стеклянное и кремнеземное волокна, подвергнутые аппретированию водными растворами силанов в широком интервале значений рН и последующей сушке. Механические свойства полученных композитов зависели от обусловленной электрокинетическими эффектами ориентации силанов на поверхности наполнителя.

Положительно заряженные силаны очень чувствительны к изменению рН раствора при контакте с поверхностью кремнезема. Улучшение свойств композитов наблюдается с понижением рН от 12 до 2 [22]. Неионогенные силаны менее чувствительны к изменению рН среды, но тоже более эффективны при рН 2 [22]. Электрокинетические эффекты ориентации аппретов на поверхности стекла наблюдали и на примере микросфер из А- и Е-стекла [12]. В композициях с неионогенными силанами эти эффекты оптимальны при рН 2–3, а с положительно заряженными силанами – в интервале рН 4–10.

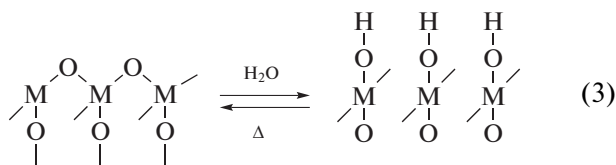
Было установлено [42–44], что при адсорбции силанов на поверхность важное значение имеет

ориентация молекул силана, поскольку кислот-но-основные взаимодействия играют определяющую роль в адгезии. Для ионогенных полимерных покрытий считают [44], что наилучшая адгезия наблюдается в случае взаимодействий полимеров, несущих кислотные группы с поверхностями, имеющими основные свойства. Кислотность рассматривается в терминах кислот Льюиса и теории “жестких” и “мягких” кислот и оснований Пирсона. Этот подход может быть правомочен и в случае адсорбции силанов на поверхность. Для объяснения действия силанов, содержащих в своем радикале ионогенные группы (кроме силанольных), часто [37, 45] применяют теорию, предложенную в [46].

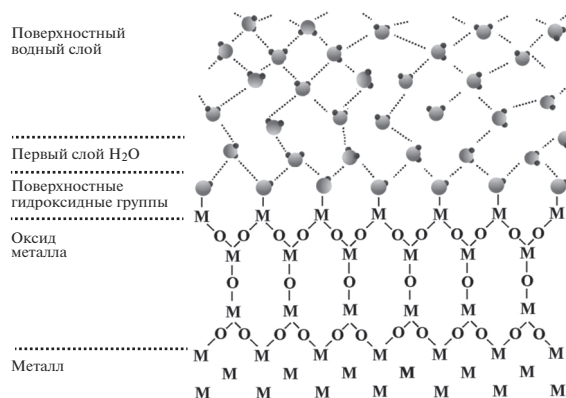
Авторы [46] полагают, что наиболее важное различие между оксидами связано с “кислотностью” или “основностью” гидроксильных групп, показанных на рис. 3. Идентичность атома металла М в поверхностной группе, обозначенная как МОН, влияет на активность –ОН группа точно так же, как масляный радикал влияет на ионизацию присоединенной –ОН группы (реакция (2))



Однако, строение гидратированной гидроксильной поверхности может быть различным для разных материалов. Частично эти различия связаны с геометрическими факторами, поскольку расстояние и регулярность поверхностных гидроксильных групп могут варьироваться от металла к металлу. Поверхности также могут изменяться в течение коротких периодов времени после воздействия повышенной температуры, поскольку гидроксильные группы могут конденсироваться и исчезать при достаточно высоких температурах. В то время, как металл окисляется почти сразу после воздействия кислорода, скорость образования гидроксила может быть существенно меньше (реакция (3)):



Скорость образования этих гидроксильных групп может быть измерена с помощью ИК-полосы поглощения от 2.6 до 2.9 мкм или при немного более длинных длинах волн [46], характерных для гидроксильных групп с водородными связями. Например, свежесформированный оксид алюминия в условиях окружающей среды гидратируется в течение нескольких часов с образованием поверхности, которая характеризуется, как Al(OH)₃, в то время как оксид железа Fe₂O₃ гидратируется, с образованием поверхности, покрытой слоем FeOOH [46].



М – атом металла, О – кислород, ● – OH, ◐ – H₂O

Рис. 3. Схема строения поверхностного оксидного слоя и пленки воды на поверхности металла в соответствии с [46].

Адсорбция кислотных или основных соединений из водных растворов на оксидно-гидроксидные поверхности зависит от pH раствора, концентрации диссоциации кислотной или основной группы и от ИЭТП. Соединение адсорбируется лишь в том случае, когда pH обрабатываемого раствора лежит между рКа ионной группы и ИЭТП [46]. Эта теория была предложена для описания адсорбции органических кислот и оснований на минеральных поверхностях (в частности при флотации), однако ее можно применить для объяснения взаимодействия силанов с металлическими поверхностями.

В работах [45, 47–52] использовали эти представления при исследовании поведения аминифункционального силана (АПС) на различных субстратах (титан, железо, алюминий). Установлено, что в зависимости от pH раствора и природы субстрата меняется водостойкость эпоксидных адгезионных соединений. Показано, что свойства аминсилоксановых пленок на титане и железе отличаются несмотря на то, что они имеют близкую молекулярную структуру [45]. При уменьшении pH от 10.4 до 8 водостойкость системы железо-эпоксидная смола значительно увеличивается. На титане напротив, не наблюдали изменения устойчивости соединений при переходе pH от 10.4 до 8, однако водостойкость повышалась при уменьшении pH до 5. Значения ИЭТП титана и железа составляют 6.0 и 10.0 соответственно. Аминсилан имеет две группы, способные к кислотно-основным взаимодействиям: –Si–OH (рКа = 3.0) и аминогруппа –NH₂ (рКа = 10). Следовательно, адсорбция силанольной группы на железе возможно в интервале pH от 3 до 10, в противном случае молекула силанола ориентирована

к поверхности аминогруппой, что приводит к снижению водостойкости. Авторы [45] полагают, что аналогичные рассуждения применимы к титан-эпоксидным адгезионным соединениям.

Изучение прочности во влажном состоянии для полиэфирных композитов усиленных стекловолокном из Е-стекла, аппретированном водными растворами ряда силанов при разных значениях рН, показало, что отрицательно заряженный силан с малеатной группой, содержащей двойную связь: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{—NHCO—CH=CHCOO}^-$ менее активен, чем винилобензил- и метакрилоксипропил-содержащие силаны.

При сравнении показателей прочности после увлажнения стеклопластиков, модифицированных разными силанами, было более наглядно видно влияние ориентации молекулы [22]. В случае ионогенных (положительно или отрицательно заряженных) силанов рассмотрены следующие закономерности [22]:

1) ионогенные силаны значительно менее чувствительны к изменению рН водных растворов, чем неионогенные;

2) для окислов металлов может быть установлено оптимальное значение рН растворов силанов, если известны их ИЭТП;

3) оптимальные условия нанесения силанов на стекловолокно следует подбирать экспериментально, учитывая состав стекла и условия его изготовления.

Роль электрокинетических эффектов уменьшается, если силаны вводятся в композит простым смешением со смолой или наносятся на поверхность наполнителя из растворов в неполярных органических растворителях. В работе [24] отмечено преимущество использования органических растворителей вместо воды при нанесении на стекло аминоалкилсилановых аппретов, однако, этот эффект мог быть результатом недостаточного контроля рН в водной системе. Электрокинетическое взаимодействие между ионогенными силанами и поверхностью минеральных наполнителей способствует оптимальной ориентации и регенерации аппретов, применяемых в водных растворах.

В [24] отмечали, что наиболее часто используемые промоторы адгезии для композитов на основе триалкоксиорганосилана гидролизуются при контакте с адсорбированной водой, покрывающей стекло, с образованием хемосорбированной пленки. Из-за тетраэдрического расположения кремниевых связей и того, что на 100 \AA^2 поверхности аморфного кварца расположено только от 5 до 8.5 силанольных групп [53], все три силанольные группы молекулы гидролизованного триалкоксисилана не могут реагировать с гидрок-

сильными группами поверхности из-за стехиометрических затруднений [24].

Авторы [24] делают заключение, что некоторые связи R—Si—O—Si образуются между органосиланом и силанольными группами стекла, а некоторые связи Si—O—Si должны образовываться между не адсорбированными группами SiOH соседних адсорбированных свилановых молекул. Связи Si—O—Si в полидиметилсилоксане достаточно устойчивы к гидролизу при условии, что рН не ниже 2, или не выше 12 [24]. Изучение влияния рН на скорость гидролиза в пленке Ленгмюра—Адама чистого диметилсилоксанового гептадекамера на воде показывал значительное влияние очень высокого или низкого рН на плотность связей на единицу площади из-за разрыва Si—O—Si связей. Было установлено, что органосиланол, образующийся как продукт гидролиза из триалкоксиорганосилана, может адсорбироваться в виде монослоя на диоксиде кремния, но образует полимолекулярный слой на Е-стекле. В работе [54] при изучении адсорбции широкого ряда силанов (амино-, глицидоксипропил-, метакрил-, меркаптоксипропил-содержащие) на поверхности стекловолокон из Е-стекла, показано, что все изученные силаны адсорбируются на поверхности стекла в гидролизованном виде. Толщина адсорбированных слоев лежала в интервале от 1.5 до 3 нм и коррелировала с длиной органической функциональной группы в каждом силане.

Количество активных адсорбирующих центров для физической или химической адсорбции полимерной смолы на армирующем волокне может зависеть от температуры и предыстории [24]. В ряде случаев наблюдали заметное уменьшение количества силанольных групп, присутствующих на квадратном сантиметре поверхности диоксида кремния с повышением температуры [53]. Это позволяет объяснить потерю прочности адгезионного соединения всякий раз, когда при производстве композита связующий агент или смолу наносят слишком быстро (или сразу) после того, как стекло было нагрето при протяжке в виде волокна через фильеру или втулку. Этого не наблюдали в том случае, когда после образования волокна была длительная задержка, которая позволяла восстановить количество активных адсорбирующих Si—OH или иных активных поверхностных центров до максимального значения (поскольку эти центры были разрушены при дегидратации под действием температуры). Другие сложности возникают из-за того, что молекулы триалкоксиорганосилана начинают гидролизироваться и полимеризоваться, как только они вступают в контакт с водой в водном или в не полностью осушенном органическом растворителе, из которого силан может быть нанесен на стеклянные волокна, или даже при контакте со стеклом, поверхность которого покрыта адсорбированной водой

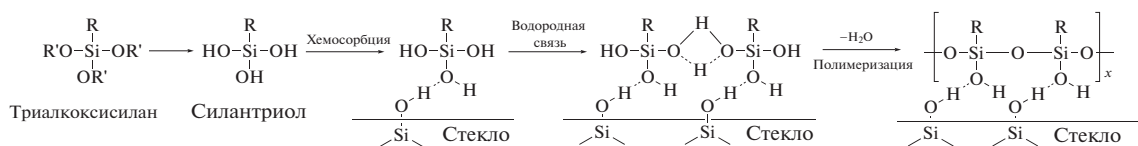


Рис. 4. Схема адсорбции силанов и формирование линейного силоксана на поверхности силикатного стекла в соответствии с [24].

[24]. Есть свидетельства [29, 55], что сложные полимерные продукты постепенно осаждаются на стекловолноках из Е-стекла в виде толстых пленок всякий раз, когда органосилан достаточно растворим для нанесения из водного раствора. Авторы [24] полагают, что, трудно, если вообще возможно, приготовить на Е-стекле адсорбированный монослой простой структуры, подобный изображенному на рис. 4.

При использовании оптической эллипсометрии для измерения толщины адсорбированных органосилановых пленок на свинцовом стекле и хrome [56] были получены результаты с двумя обычными триалкоксиорганосиланами (винил- и аминоксодержащими) после адсорбции их на плоском полированном стекле из разбавленных растворов в воде или безводном метилэтилкетоне. Было показано, что полимеризация органосилана происходила либо в растворе, либо очень быстро на границе раздела стекло-раствор, и полученная адсорбированная пленка имела толщину от 60 до 160 Å. Однако, примечательно, что пленка, адсорбированная на стекле из раствора органосилана в сухом метилэтилкетоне, имела толщину всего около 8 Å, а также то, что пленка, адсорбированная из водного раствора на хrome, имела толщину всего 10 Å. Т.е. в обоих последних случаях, осаждаемые пленки были толщиной примерно с адсорбированный монослой органосиланового мономера.

Изучение зависимости толщины пленки от времени модификации поверхности показало, что пленки 3-аминопропилтриэтоксисилана, адсорбированные на стекле из водного раствора, были одинаковой по толщине, как через минуту контакта, так и через час. Авторы [24] полагают, что хотя эти данные можно интерпретировать, как результат быстрого гидролиза органосилана при контакте с влажным стеклом с последующей полимеризацией молекул силана, эти результаты в равной степени могут свидетельствовать о том, что сложные продукты гидролиза органосилана образовывались в водном растворе и быстро адсорбировались на стекле. С другой стороны, молекулы винилтрис-силана (2-метоксипропилокси) очень медленно вступают в реакцию гидролиза и конденсации в объеме раствора, но при нанесении раствора на поверхность свинцового стекла реакция полимеризации после адсорбции на

стекле сначала протекала медленно, постепенно ускоряясь (толщина осаждаемой пленки постоянно увеличивается со временем), и не прекращалась даже через 100 мин после контакта между раствором силана и стеклом [24]. Полагают [24], что: щелочная аминогруппа в 3-аминопропилтриэтоксисилане могла оказывать каталитическое влияние на скорость гидролиза алкоксигрупп, приводящего к полимеризации, или режим адсорбции этого силана связан с адсорбцией как амино-, так и силанольной группы на свинцовом стекле, после чего происходит быстрая полимеризация. Однако в [24] отсутствует информация о проведении экспериментов с другими металлами, кроме хрома, и другими органическими растворителями, кроме метилэтилкетона.

В работе [55] отмечали, что гидролиз и полимеризация триалкоксисиланов представляет собой сложный труднопротекающий процесс, катализируемый кислотами и основаниями и зависящий от многих переменных, включая химический состав силана, доступность воды и тип растворителя. В гомогенных системах продукты представляют собой высокомолекулярные аморфные полимеры, которые трудно охарактеризовать. Поэтому неудивительно, что силаны образуют относительно толстые нерастворимые пленки, структура которых зависит от выбора силана, а также от растворителя, из которого они были нанесены. В работе [55] не исследовали роль катализатора; вместо этого добавляли в систему уксусную кислоту, действующую как катализатор, в количестве достаточном для подавления любых незначительных примесей или влияния кислотно-основного характера самого субстрата.

С использованием инфракрасной спектроскопии полного внутреннего отражения установили [55], что пленки на поверхностях стекла, стали и кремнезема представляют собой полисилоксановые покрытия. Широкая полоса от 1000 до 1100 cm^{-1} , наблюдаемая во всех спектрах пленок, характерна для высокомолекулярных полисилоксанов. Это относится к полосам валентных колебаний Si—O—C и Si—O—Si и наблюдается как для циклических, так и для линейных полисилоксанов и для поверхности самого кремнезема. В спектрах чистого силана полоса валентных колебаний Si—O при 1100 cm^{-1} была резкой и расщеплялась на дублет для этоксисоединений. Резкая полоса при

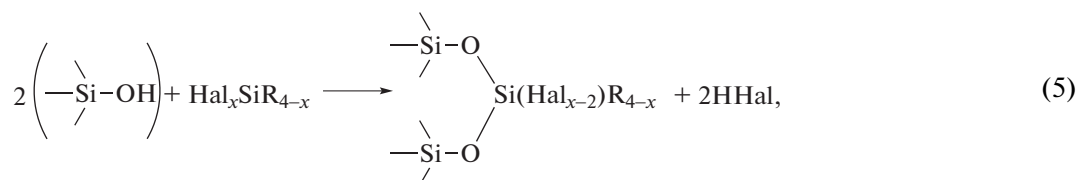
Таблица 1. Участие поверхностных гидроксильных групп в реакции с диметилдихлорсиланом [53]

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, Å	<i>f</i>
I	139	805	0.02
II	319	241	0.03
V	770	111	0.21
VIII	748	41	0.71

1150–1200 см⁻¹ в спектрах мономеров, вероятно, была связана с валентными колебаниями алкоксильной связи Si–O, и, как авторы и ожидали, эта полоса в спектрах поверхностной пленки была слабоинтенсивной по сравнению с валентной полосой Si–O. Деформационные колебания Si–C и Si–O приводят к появлению полос от 400 до 600 см⁻¹, которые относительно резкие в спек-

трах мономеров, но довольно широки в спектрах пленки [54].

Инфракрасную спектроскопию использовали для исследования взаимодействия органосиланов с поверхностью кремнезема [53], в рамках которого изучали распределение гидроксильных групп по поверхности кремнезёмов, обработанных при разных режимах дегидратации и дегидроксилирования. О распределении гидроксильных групп по поверхности судили на основании результатов прохождения реакции между хлорсиланами различного строения с гидроксильными группами поверхности кремнезёмов. Подобные реакции с триметилхлорсиланом, диметилдихлорсиланом и гексаметилдисилазаном широко применяли для ослабления адсорбционной активности кремнезёмов и диатомитовых носителей, используемых в газовой хроматографии [54]. Для кремнезёмов разной природы и с различной степенью дегидроксилирования поверхности наблюдали различия в прохождении следующих реакций (4), (5):



где $2 \leq x \leq 4$, Hal — означает соответствующий галоген, R — органический радикал.

При исследовании [57] реакции SiCl₄ с поверхностью сильно дегидроксилированного аэросила установили, что в аэросиле, обработанном при 600°C в вакууме, большинство молекул SiCl₄ реагирует с поверхностными гидроксильными группами по реакции (5). Даже после откачки кремнезема при 800°C свыше 40% входящих в реакцию молекул SiCl₄ реагирует с двумя гидроксильными группами поверхности. После гидролиза образовавшегося на поверхности модифицированного слоя и последующей откачки, при 800°C наблюдается спектр, аналогичный исходному спектру до реакции. Авторы [57] интерпретировали эти результаты образованием в процессе гидролиза лабильных структур типа Si(OH)₄, которые мигрируют по поверхности и приводят к возрождению существовавших до реакции стабильных поверхностных структур. Исследовалась также [53, 58] реакция хлорсиланов с поверхностью ряда образцов кремнезёмов с различной степенью гидроксидирования, разной удельной поверхностью (от 139 до 748 м²/г) и разными размерами пор (от 805 до 41 Å) [53]. При этом в качестве модифицирующих агентов использовали гексаметилдисилазан

(ГМДС), триметилхлорсилан (ТМХС) и диметилдихлорсилан (ДМДХС). Для характеристики реакционной способности поверхностных гидроксильных групп определялось относительное количество гидроксильных групп *f*, участвующих в реакции с ТМХС и ДМДХС, по отношению к концентрации гидроксильных групп, участвующих в реакции с ГМДС. Было найдено, что этот параметр сильно изменяется при реакции этих веществ с поверхностью, находящейся в предельно гидроксидированном состоянии [53, 58].

В ИК-спектрах наблюдали [58] уменьшение количества свободных гидроксильных групп для кремнезёмов с полностью гидроксидированной поверхностью при соответствующем росте величин *f* для указанных в табл. 1 образцов. Это позволило авторам [53, 58] сделать вывод, что с ДМДХС реагируют в основном не изолированные, а близко расположенные и связанные друг с другом гидроксильные группы [53, 58].

О неоднородности распределения гидроксильных групп по поверхности и о связанном с этим различием свойств разных участков поверхности кремнезёмов свидетельствуют результаты работы [59], где изучали взаимодействие BCl₃ с поверхностью аэросила. Авторы нашли, что реак-

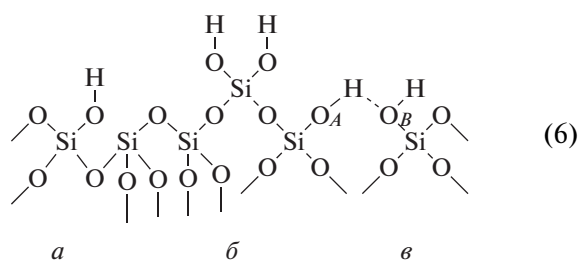
ция поверхностных гидроксильных групп аэросила с BCl_3 происходит быстро, но не полностью. Из результатов работы [59] следует, что все свободные гидроксильные группы поверхности вступают в эту реакцию. Однако некоторое количество гидроксильных групп, доступных для обмена с молекулами D_2O , не удаляется при реакции с BCl_3 . Авторы объясняют этот результат стерическими препятствиями, не позволяющими более крупным молекулам BCl_3 взаимодействовать с возмущенными гидроксильными группами, находящимися в микропорах или вблизи мест контакта между глобулами спрессованного аэросила. Эти результаты рассматриваются авторами как пример возможного использования инфракрасной спектроскопии для анализа различий в состоянии гидроксильных групп на поверхности кремнезема и, главным образом, различий в их доступности для взаимодействия с молекулами разного размера.

В работе [60] исследовали реакции AlCl_3 и SiCl_4 с гидроксильными группами поверхности кремнезема после различной термической обработки. Авторы пришли к заключению, что практически всегда после обработки в вакууме при 400°C сдвинуто до 95% гидроксильных групп поверхности кремнезема (реакция (5)). Около 85% этих групп еще остаются сдвоенными после обработки при 600°C . Основываясь на полученных данных, свидетельствующих о гораздо более близком взаимном расположении гидроксильных групп, чем предполагалось ранее, они пришли к выводу, что представления о близости структуры поверхности кремнезема структуре грани (111) кристобалита или грани (001) тридимита не соответствуют действительности. Авторы утверждают, что их результаты могут соответствовать структуре кремнезема, подобной структуре грани (100) кристобалита, каждый поверхностный атом которой связан с двумя гидроксильными группами. Поверхности такого типа соответствует концентрация, равная 4.56 гидроксильных группы на 100 \AA^2 . Эта величина также близка к величине предельно гидроксильного состояния, полученной масс-спектрометрическим анализом дейтерообмена с D_2O [53].

Для не содержащих ультрапор силикагелей, поверхностная концентрация гидроксильных групп ($\alpha_{\text{он}}$) после откачки при 200°C составляет 7.0–9.5 мкмоль/ m^2 , или 4.2–5.7 групп OH^- на 100 \AA^2 независимо от величины удельной поверхности исследованных силикагелей [53].

Авторы [53] считают, что полоса свободных гидроксильных групп 3750 cm^{-1} обусловлена поглощением гидроксильных групп типа *б* на схеме (6), связанных с одним атомом кремния и не взаимодействующих с соседними гидроксильными группами, а также единичных гидроксильных

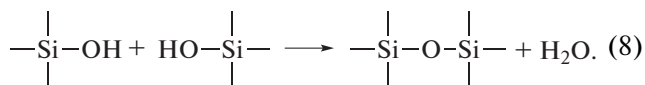
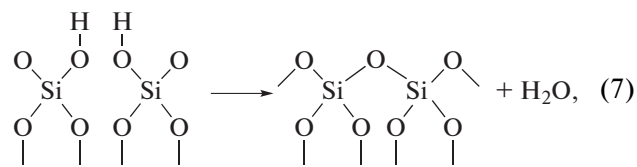
групп типа *а* на схеме (6). Из предложенной этими авторами модели структуры поверхности следует, что все связанные друг с другом гидроксильные группы должны полностью удаляться с поверхности при достижении концентрации, равной 1.2 гидроксильных групп на 100 \AA^2 , что соответствует довольно высокой степени дегидроксилирования поверхности кремнезема [53]. По мнению авторов, это находится в соответствии с полученными ранее экспериментальными данными [57], где было найдено, что плечо у полосы 3749 cm^{-1} , соответствующее положению слабо взаимно связанных гидроксильных групп, полностью удаляется только после откачки при 800°C . Образцы, прокаленные при такой температуре, содержат 0.7–1.5 гидроксильных групп на 100 \AA^2 .



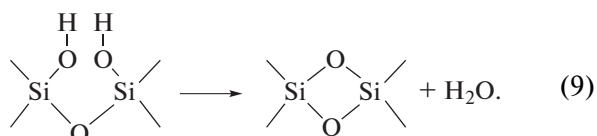
Различные выводы о режимах обработки кремнезема, необходимых для удаления адсорбированной воды, являются результатом различия в пористости и длительности обработки в вакууме. Исчезновение составной полосы молекул воды $\sim 5265 \text{ cm}^{-1}$ из спектра непористого аэросила [53] показывает, по мнению авторов, что вода удаляется после длительной откачки при 25°C . Откачка же при температурах выше 200°C сопровождается дегидроксилированием поверхности кремнезема [61].

Из зарегистрированных изменений спектров следует, что при дегидроксилировании удаляются прежде всего связанные друг с другом водородной связью гидроксильные группы типа *в* на схеме (6). В случае протекания реакции дегидроксилирования по схеме (7) происходит образование соседних гидроксильных групп поверхности частиц кремнезема с образованием силоксановых мостиков, а при реакции по схеме (8) происходит смыкание гидроксильных групп соседних частиц кремнезема. Реакция по схеме (7) происходит преимущественно при более низких температурах прокалывания. В работе [61] предполагается, что в такую реакцию прежде всего вступают те гидроксильные группы, которые связаны парами с поверхностными атомами кремния. В результате этого на поверхности кремнезема, обработанного при температуре выше 600°C , остаются гидроксильные группы, связанные преимущественно с одним атомом кремния. Однако, как уже рассматривалось, работы по исследованию реакций поверхностных гидроксильных групп с хлорпроизводными различной структуры (например, с

молекулами SiCl_4 и AlCl_3) указывают на большую концентрацию пар гидроксильных групп, связанных с одним атомом Si на поверхности даже при высоких температурах дегидроксилирования.

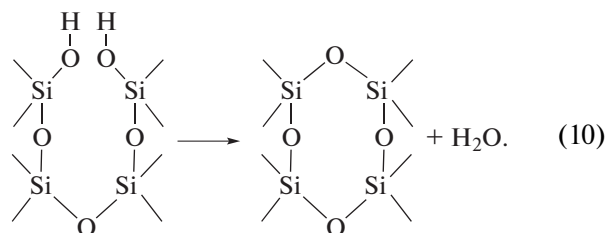


Авторы работы [62] считают, что выделение воды при дегидроксилировании происходит после соответствующего поворота кремнекислородных тетраэдров поверхности, каждый атом кремния которых связан с двумя гидроксильными группами. Конденсация одиночных гидроксильных групп, остающихся на соседних атомах кремния, более затруднена, поскольку это должно приводить к образованию связи двух соседних тетраэдров с образованием группировки:



Это соответствует гораздо большему сокращению длины связи кремний-кислород и менее вероятно, чем первоначальная схема конденсации двояких гидроксильных групп (реакция (5)).

Однако в [53] показано, что выделение воды за счет конденсации гидроксильных групп соседних атомов Si на поверхности кремнезема может происходить и без напряжения связей Si—O—Si, поскольку эти атомы Si могут быть соединены силоксановыми цепями не непосредственно, а через ряд звеньев внутри частицы кремнезема, например, по схеме:



В работе [63] отмечено, что стекловолокна (СВ) обычно обрабатывают сразу после их вращения, чтобы защитить их от разрушения. Водный состав аппарата для обработки стекловолокна, как правило, содержит: усилитель адгезии (обычно органосилан в качестве сцепляющего реагента), пленкообразователь вместе с подходящим эмульгатором и смазывающим веществом. Два последних компонента выполняют защитные функции

во время производства и обработки. Анализ Вейбулла результатов испытаний на растяжение отдельных волокон показал, что силановый сцепляющий агент и полимерный пленкообразователь могут эффективно уменьшить совокупность внутренних дефектов на СВ [64]. Пленкообразователь может оказывать существенное влияние на адгезию полимерной матрицы к поверхности стекловолокна, благодаря сложной полисилоксановой сетке, образованной гидролизом и последующей поликонденсацией органосиланов в присутствии добавок, обычно содержащихся в проклеивающем материале. В процессе поликонденсации поверхностные гидроксильные группы СВ могут реагировать с гидролизованным органосиланом. Поскольку пленкообразователь представляет собой линейный полимер, тогда как связанный с поверхностью полисилоксан является поперечно-сшитым, конечную структуру предлагается рассматривать как полу-взаимопроникающую сетку (полу-ВПС) [63, 65]. Пленкообразователь должен иметь возможность диффундировать в матрицу, и наоборот, ожидается, что полимерная матрица будет диффундировать в полу-ВПС. Как следствие, пленкообразователь должен быть хорошо совместим с матричным полимером, это, по мнению авторов [63], относится как к термопластичным, так и к терморезактивным системам, отверждаемым на месте.

Эффект роста полу-ВПС изучали в [66] на системе эпоксидная смола (отверждаемая аминосодержащим отвердителем) (ЭС) — стекловолокно. Плотность поперечных связей полисилоксана сильно влияла на проникновение компонентов ЭС в полу-ВПС, которая первоначально содержала пленкообразователь. После отверждения первоначально полупроницаемая ВПС на границе раздела металл-полимер могла превратиться в полноценную ВПС, когда пленкообразователь полностью мигрирует в объем эпоксидной смолы. Кроме того, авторы [66] подчеркнули, что межфазные взаимодействия могут определять диффузию и кинетику реакций, влияющих на адгезию на межфазной границе.

Кроме того, отмечают, что стекловолокно обычно имеет на поверхности гидроксильные группы, которые легко замещаются на аминогруппы после модификации поверхности стекла аminosиланом [63] (рис. 5). Аминогруппы могут реагировать с карбоксильными группами оксида графена (который вводили в объем ЭС, как дополнительный наполнитель), что приводит к амидной связи между стекловолокном и оксидом графена. Этот же химический подход применим также в случае использования углеродных нанотрубок в качестве дополнительного наполнителя полимерного композита [63].

С использованием испытаний тестов на сдвиг короткой балки в [67] показали, что прочность на межслойный сдвиг композита ЭС, армированного стекловолокном с привитым силилированным оксидом графена (ОГ), на 20% выше, чем армированного СВ, покрытым несилилированным ОГ, и почти на 50% выше, чем тот, который содержит только немодифицированное стекловолокно и не содержит дополнительного наполнителя.

Прививка углеродных 1-D (например, углеродных нанотрубок или нановолокон) и 2-D (например графена и других двумерных углеродных материалов) нанонаполнителей [69] рассматривали, как приемлемый способ улучшения стекловолокон, обладающих присущей функциональностью (поверхностные ОН-группы) и относительно низким термическим сопротивлением.

Адгезионная прочность адсорбированного полимера на поверхности стекловолокна или диоксида кремния определяется величиной межмолекулярных сил притяжения на границе раздела двух фаз. В отсутствие первичной химической связи между ними, как правило, – это дисперсионные взаимодействия Лондона и полярные силы, или кислотно-основные взаимодействия [12, 22, 36, 43, 44, 69].

Измерения времени спиновой решеточной релаксации феноксиполимера, адсорбированного на поверхности диоксида кремния, методом твердотельного ЯМР показали, что молекулярная подвижность адсорбированных сегментов цепи уменьшилась, но основные режимы поступательного, вращательного и колебательного движения оставались [69]. В таких условиях молекулы воды могут легко замещать сегменты полимерной цепи на поверхности путем диффузии к границе раздела. Таким образом, необработанные полимерные композиты, армированные стекловолокном, подвержены ухудшению механических свойств во влажных условиях как из-за потери межфазного связывания, так и из-за снижения прочности на разрыв армирующих волокон.

Действие и эффективность органосиланов зависит от характера и предварительной обработки субстрата, типа используемого силана, толщины силанового слоя и способа его нанесения [69]. В относительно сухом состоянии правильный выбор силанового сцепляющего реагента – это эффективное средство усиления адгезии и улучшения механических свойств [69], а представленные данные предполагают, что основными факторами, определяющими эффективность органосиланов являются:

а) химическая реакционная способность органofункциональной группы силана и образование ковалентных связей с полимерной матрицей;

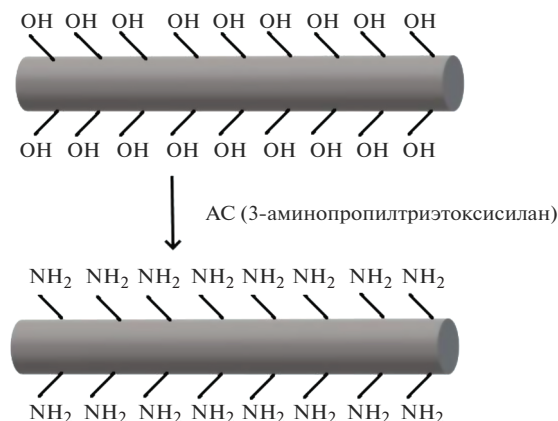


Рис. 5. Замещение поверхностных гидроксильных групп аминогруппами после модификации стекловолокна аминосодержащим силаном, в соответствии с представлениями авторов [63].

б) образование первичной или вторичной химической связи на границе раздела стекло-силоксановый слой;

в) способность полимерной матрицы диффундировать в силоксановую “поверхностную межфазную фазу” с образованием жесткой, прочной, водостойкой взаимопроникающей полимерной сети в качестве переходной зоны между объемной матрицей и стекловолокном.

Однако, во влажных условиях его эффективность в значительной степени зависит от природы химической связи между силоксановым связующим агентом и первичными компонентами, то есть стеклянными волокнами и полимерной матрицей. Как отмечалось выше, было предложено множество механизмов для объяснения действия силанов на границах раздела [4, 9, 14]. В [12, 14, 22, 41] проведены систематические исследования эффективности более сотни силановых связующих агентов на прочность во влажном состоянии эпоксидных и полиэфирных ламинатов. Эти данные, предполагают, что основными факторами, определяющие эффективность органосиланов являются факторы, перечисленные выше (а, б, в).

Результаты Фурье-ИК исследований показывают [25, 66], что когда силаны наносили на стеклянные или кремнеземные поверхности из разбавленных водных растворов, молекулярная ориентация силанолов на поверхности увеличивала скорость конденсации, но, в то же время, в присутствии некоторых полимерных матриц эти реакции могут ингибироваться. Было продемонстрировано, что реакция конденсации является обратимой, и что pH раствора влияет на скорости конденсации и гидролиза, регулируя таким образом относительные скорости зародышеобразования и роста в процессе полимеризации. Кроме

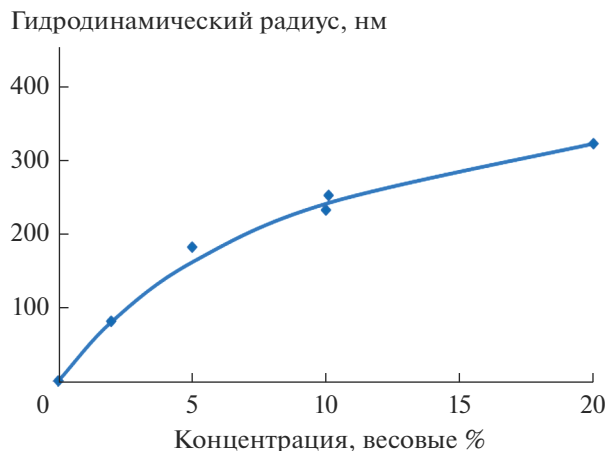


Рис. 6. Зависимость гидродинамического радиуса молекул 3-АПС от концентрации водного раствора [25].

того, было замечено [25], что присутствие воды на границах раздела оказало заметное влияние на полимеризацию и, следовательно, определяющими становятся условия осушки поверхности перед обработкой. При более высоких концентрациях силан (например 3-аминопропилтриэтоксисилан(3-АПС)) в основном представляет собой олигомерные полисилоксанола. Затем олигомеры образуют агрегаты субмикронного размера [64].

Гидродинамические радиусы, определенные методом квазиупругого рассеяния лазерного света, показаны на рис. 6. Эти субмикронные агрегаты могут быть разбиты на отдельные олигомеры путем добавления спирта. Следует отметить, что эти олигомеры не содержат заметного количества негидролизированных алкоксигрупп.

Напротив, когда 3-АПС нейтрализуется перед гидролизом, силан образует мицеллы и очень медленно гидролизуются (рис. 7). Даже через 30 ч большое количество алкоксигрупп не гидролизовалось, и уровень алкоксигрупп оставался почти постоянным. Эта тенденция, по мнению авторов [25], возможно, связана с наличием алкоксильных групп внутри мицеллы, которые подвергаются воздействию воды.

Однако, когда количество добавленной для нейтрализации кислоты превышало стехиометрическое, каталитический эффект амино-группы ингибировался, и концентрация силантриола резко возрастала [25]. Зависимость интенсивности линии комбинационного рассеяния, обусловленной силантриолом, от количества добавленной кислоты приведена на рис. 8 [25, 64].

Силаны также можно наносить на поверхность из растворов в органических растворителях. В этих случаях природа межфазной границы зависит от свойств раствора, растворителя, и для

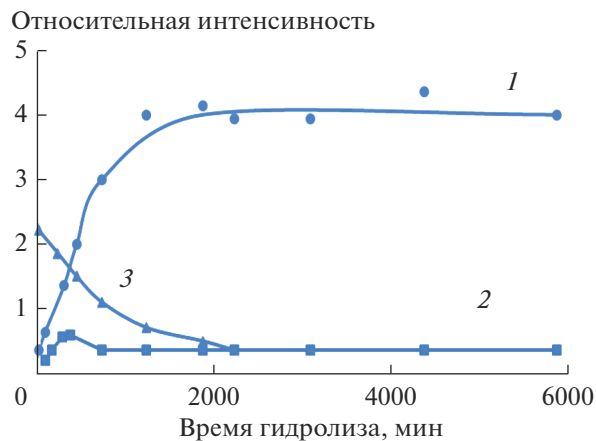


Рис. 7. Кинетика гидролиза (изменения относительной интенсивности полос спектра комбинационного рассеяния) 3-АПС в воде при комн. температуре [25]. 1 – полоса, соответствующая этанолу; 2 – полоса, соответствующая аминопропилсилантриолу; 3 – полоса, соответствующая аминопропилтриэтоксисилану. 3-АПС перед гидролизом нейтрализовали уксусной кислотой.

интенсификации реакций сшивания часто используются аминные катализаторы [24, 33].

При нанесении силана из разбавленного раствора или из паровой фазы образуется многослойная силоксановая “поверхностная фаза” с высокой степенью сшивки [69]. Важнейшим фактором является ее гидролитическая стабильность. Проникновение воды в межфазную границу может приводить к гидратированию связей Si–O–Si

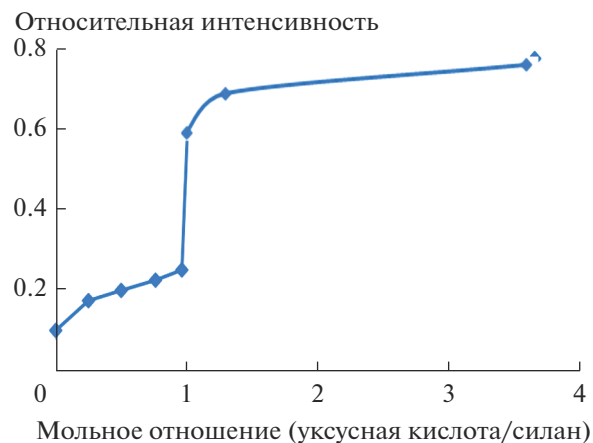


Рис. 8. Изменение относительной интенсивности спектра комбинационного рассеяния аминопропилсилантриола от количества уксусной кислоты, добавленной перед гидролизом в раствор аminosилана (мольного отношения: уксусная кислота/силан). Использовали 5% раствор силана в воде. В качестве внутреннего стандарта использовали линию комбинационного рассеяния пропиловой углеводородной цепи [25, 64].

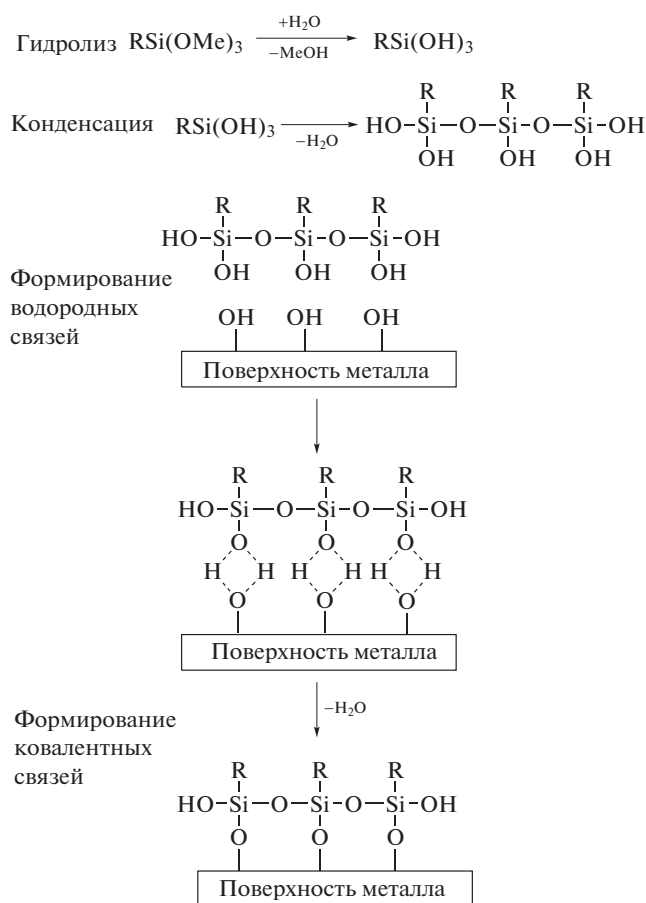


Рис. 9. Схема реакций, происходящих с органосиланом в водном растворе и механизм связывания силана с поверхностью [72].

и Si—O—C, а конкурирующие реакции самоконденсации силанольных групп будут формировать различные олигомерные частицы внутри сшитого силоксанового слоя. Если повторная сушка происходит до того, как олигомеры десорбируются за счет диффузии из сшитой сетки, их повторная конденсация может преобразовать сетку и восстановить значительную часть исходной прочности композитного материала. Повторяющееся изменение температуры и воздействия влаги в конечном итоге может привести к ухудшению механических свойств материала. Методы улучшения гидролитической стабильности силановых связующих агентов были рассмотрены в [14].

Реакции и связывание алкоксисиланов хорошо описаны в литературе [71, 72], и в идеале гидролиз и конденсация приводят к образованию тонкого силоксанового слоя, ковалентно или водородно связанного со стеклянной подложкой (рис. 9 [72]). Функциональные группы (*R*) должны быть доступны для химической реакции с инкапсулирующей полимерной матрицей.

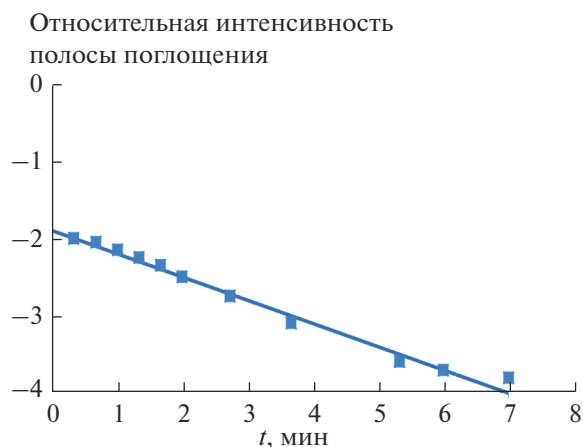


Рис. 10. Кинетика гидролиза изо-бутилтриметокси-силана.

Реакция гидролиза катализируется кислотой, тогда как реакция конденсации катализируется основанием [70]. Скорость образования силоксановой пленки определяется способом, который представлен в [72], а примеры кинетических кривых для метокси- и этоксисиланов представлены на рис. (10)–(12). Предполагают связывание силоксана с полимером посредством комбинации взаимопроникновения и химической реакции [14]. Водородно связанный мономолекулярный слой образует жесткую полимерно-силоксановую сеть толщиной порядка 15–5000 Å с поверхностью стекла. Минимизация концентраций напряжений на границе раздела между двумя составляющими с совершенно разной жесткостью может обеспечиваться разрывом и преобразованием водородных связей при сохранении молекулярного контакта под жесткой сеткой силоксана.

Кроме того, в литературе отмечают [54], что водопоглощающая способность волокон, обработанных силаном, при низком давлении, когда отбираются только наиболее реактивные участки, была в 5–10 раз больше удельной поверхности. Предполагается, что избыточная адсорбционная способность волокон, обработанных силаном, связана с участками внутри силанового верхнего слоя. Это могут быть гидроксилы, напряженные силоксаны, бороксаны, свободный объем слоя или его микропористость. Эти участки обеспечивают протекание физической и химической адсорбции, набухания и перегруппировки адсорбированного силана в присутствии воды. Эти наблюдения согласуются с идеей о том, что адсорбированный силан представляет собой химически динамический объект, равновесие которого с водой является определяющим фактором при взаимодействии силана с поверхностными гидроксильными группами [65].

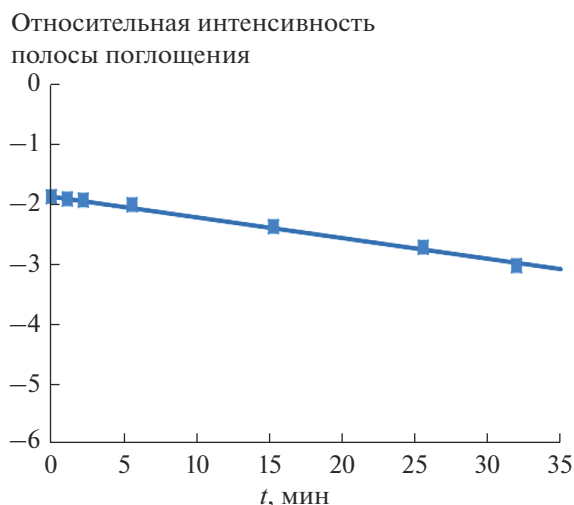


Рис. 11. Кинетика гидролиза изо-бутилтриэтоксисилана.

Можно предположить, что даже следовые количества В, Са и Al, локализованные на поверхности стекловолосна, могут включаться в силановый слой и улучшать водородные связи и/или конденсацию верхнего слоя [65]. На стадиях сушки можно ожидать образование лигандов $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. Лиганды $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{B}=\text{}$ – бороксаны будут особенно реакционноспособными по отношению к воде и, таким образом, могут быть ответственны за повышенную адсорбционную способность волокон, содержащих B_2O_3 , после обработки силаном [65]. Предполагается, что полученные результаты очень похожи на ситуацию, описанную в [66] для адсорбции воды на силикагеле, подвергнутому воздействию паров BCl_3 , когда было обнаружено, что центры $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$, созданные дегидратацией геля, были чрезвычайно реактивными по отношению к адсорбции воды, то есть поверхностное содержание бора непропорционально усиливало адсорбцию воды. Кроме того было установлено [65], что силановые верхние слои обладают некоторой степенью объемной адсорбционной способности из-за их внутренней химической структуры, и эта структура может зависеть от состава подложки. Было установлено [67], что аминопропилтриэтоксисилан будет гидролизоваться и конденсироваться на твердых субстратах за счет водородной связи с последующим образованием силоксановой связи. Эти взаимодействия довольно сложные и зависят от поверхности субстрата, концентрации и рН раствора и условий осушения. Ограниченную адсорбцию силана, наблюдаемую при низких значениях рН, объясняли протонированием аминогруппы, которое может ограничивать количество образующихся водородных связей молекул силана, и способствовать гидроксильрованию поверхности стекла, кото-

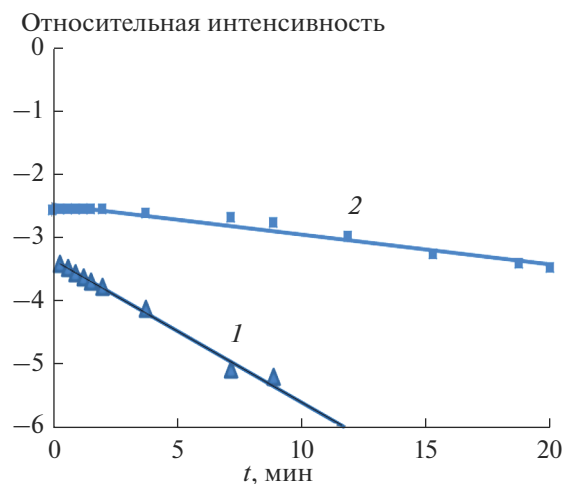


Рис. 12. Кинетика гидролиза смешанного изо-бутилтриалкоксисилана: $i\text{-butyl (OMe)}_x(\text{OEt})_{3-x}$, где $x = 1$, 2. 1 – метокси-силан, 2 – этокси-силан.

рое, в свою очередь может тормозить реакцию конденсации и образование силоксана. По достижении рН 10 эти ограничения снимаются. Верхний слой силана, толщиной 1.5 нм (~ один монослой) образуется за короткое время, а после длительного воздействия образуются перекрывающиеся слои, толщиной, 2.7–3.5 нм, поэтому не удивительно наличие микропористостей и реакционных центров внутри силанового верхнего слоя [65]. Пористость или свободный объем могут быть результатом реакций испарения и конденсации воды во время сушки, но должны лежать в диапазоне размеров 2.7–4.5 Å, т.е. достаточны для проникновения молекулярной воды (~2.7 Å). Реакционные центры могут быть связаны со свободными аминогруппами и силанолами посредством водородных связей или напряженных силоксановых связей.

Таким образом, в зависимости от условий формирования, при адсорбции органосиланов, на поверхности минерального субстрата может формироваться, как моно-, так и полимолекулярный силаново-силоксановый слой, связанный с поверхностью водородными и/или ковалентными связями.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органофункциональные силаны являются важными поверхностно-активными соединениями, способными формировать на минеральных поверхностях функциональные нанослои, способными усиливать взаимодействие (адгезию) между поверхностью неорганического материала (стекло, диоксид кремния, углерод и др.) и полимером (связующим в композитах или полимерным покрытием). Представлен обзор научно-тех-

нической литературы, посвященной адсорбции органосиланов на поверхности неорганических минеральных материалов в разных условиях. Показано, что в зависимости от условий нанесения, органосиланы могут адсорбироваться на минеральную поверхность, формируя, как моно-, так и полимолекулярные адсорбционные слои, толщиной до нескольких сотен нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 4П “Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Composite Materials. Edited by Broutmann L.J., Krock R.H. V. 6. Interfascies in polymer matrix composites, N.Y., London: Academic Press. Ed. by Plueddemann E.P., 1974. 294 p.
2. Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance. Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delhi: Ed. Zafeiropoulos N.E. Woodhead Publishing Limited, 2011. 415 p.
3. R.D. Adams. 50 Years in Carbon Fibre, 60 Years in Composites. In The Structural Integrity of Carbon Fiber Composites. Fifty Years of Progress and Achievement of the Science, Development, and Applications. Beaumont: Ed. Soutis C., 2017 Springer International Publishing Switzerland. P. 3–29.
4. Erickson P.W., Plueddemann E.P. Historical Background of the Interface-Studies and Theories in Composite Materials. Broutmann L.J., Krock R.H. Eds. V. 6. Interfaces in polymer matrix composites, N.Y.—London: E.P. Plueddemann Ed. Academic Press., 1974. P. 1–29.
5. Rosato D., Rosato D.V. Reinforced Plastics Handbook. Amsterdam: 3rd Edition. Elsevier Science & Technology Books, 2004. P. 1.
6. Rosato D.V. Plastics End Use Applications. N.Y.—Dordrecht—Heidelberg—London: Springer Science + Business Media, 2011. P. 11.
7. Lipatov Yu.S. Polymer Reinforcement. Toronto-Scarborough. Canada: ChemTec Publishing, 1995. 406 p.
8. Wypych G. Handbook of adhesion promoters. Toronto, Canada: ChemTech Publishing, 2018. P. 5.
9. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Amsterdam—Boston—Heidelberg—London—N.Y.: Belgacem M.N., Gandini A., Eds. Elsevier Ltd., 2008. P. 388.
10. Arkles B., Pan Y., Larson G.L., Berry D.H. Cyclic azasilanes: Volatile coupling agents for nanotechnology. In Silanes and other coupling agents. Utrecht-Boston: Mittal K.L. Ed. VCP, 2004. V. 3. P. 179–192.
11. Keener T.J., Stuart R.K., Brown T.K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. Composites: Part A, 2004. V. 35. P. 357–362.
12. Plueddemann E.P. Silane Adhesion Promoters for Polymeric Coatings. In Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. N.Y.—London: Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 2011. P. 363–378.
13. Silanes and other coupling agents. Mittal K.L. Ed. V. 4. 2007 VCP. Leiden-Boston. P. 363–378.
14. Piueddemann E.P. Silane coupling agents. N.Y.: 2nd Ed. Plenum Press, 1991. 253 p.
15. Petrunin M.A., Nazarov A.P., Mikhailovski Yu.N. // J. Electrochemical Society. 1996. V. 143. № 1. P. 251–257.
16. Ron J., Sagiv J. // J. Colloid and Interface Science. 1986. V. 112. P. 457–472.
17. Silicone Surface Science. Dordrecht—Heidelberg—N.Y.—London: Owen M.J., Dvornic P.R. Eds. Springer. 2012. P. 281.
18. Palanivel V., Zhu D., van Ooij W.J. // Progress in Organic Coatings. 2003. V. 47. P. 384–392.
19. Aramaki K., Shimura T. // Corrosion Science. 2010. V. 52. P. 2766–2772.
20. Wang D., Bierwagen G.P. // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. P. 327–338.
21. Friedrich K., Fakirov S., Zhang Zh. Polymer composites. From Nano- to Macro-Scale. N.Y.: Springer Science + Business Media, Inc., 2005. P. 63.
22. Plueddemann E.P. Mechanism of Adhesion through Silane Coupling Agent. In “Composite Materials”. N.Y.—London: Broutman L.J. and Krock R.H. Ed. V. 6, Interlaces in Polymer Matrix Composites. Plueddemann E.P. Ed. Academic Press, 1974. P. 174–216.
23. Pohl E.R., Chaves A. Sterically hindered silanes for waterborne systems: A model study of silane hydrolysis. In Silanes and Other Coupling Agents. Utrecht-Boston: Mittal K.L. Ed., 2004. V. 3. P. 3–10.
24. Zisman W.A. // Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1969. V. 8. № 2. P. 98–111.
25. Ishida H. Recent Progress in the Studies of Molecular and Microstructure of Interfaces in Composites. Coatings and Adhesive Joints. In Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. N.Y.—London: Plenum Press. Mittal K.L. Ed., 2011. P. 45–106.
26. Tutas D.J., Stromberg R., Passagila E. // Polymer Engineering and Science. 1964. V. 4. № 4. P. 256–262.
27. Schrader M.E. Radioisotope Studies of Coupling Agents at the Interface. In Composite Materials. N.Y.—London: Broutman L.J. and Krock R.H. Ed., Interlaces in Polymer Matrix Composites. Plueddemann E.P. Ed. Academic Press, 1974. V. 6. P. 110–131.
28. Progress in Adhesion and Adhesives. V. 4 Mittal K.L. Ed. Scrivener Publishing LLC, 2019. P. 6.
29. Bascom W.D. The Surface Chemistry of Moisture-Induced Composite Failure In Composite Materials. N.Y.—London: Broutman L.J. and Krock R.H. Ed., V. 6. Interlaces in Polymer Matrix Composites. Plueddemann E.P. Ed. Academic Press, 1974. P. 79–109.
30. Koelling J.G., Kolb K.E. Infrared study of reaction between alkoxysilanes and silica. London: Chemical Communications, 1965. V. 1. P. 6.
31. Koenig J., Shih P.T. // J. Colloid and Interface Science. 1971. V. 36. № 2. P. 247–253.
32. Duffy J.V. // J. Applied Chemistry. 1967. V. 17. № 2. P. 35–39.
33. Plueddemann E.P. Bonding Through Coupling Agents. In Molecular characterization of composite interfaces.

- N.Y.: Ishida H., Kumar G. Eds. Springer Science + Business Media, 1985. P. 13–24.
34. *Kaas R.L., Kardos J.L.* // Polymer engineering and science. 1971. V. 11. № 1. P. 11–18.
 35. *Matisons G.* Silane Coupling Agents and Glass Fibre Surfaces: A Perspective. In *Silanes and Other Coupling Agents*. V. 5. Leiden–Boston: Mittal K.L. Ed., 2009. P. 3–24.
 36. *Wu H.F., Dwight D.W., Huff N.T.* // Composites Science and Technology. 1997. V. 57. P. 975–983.
 37. *Boerio F.J., Dillingham R.G.* Hydrothermal stability of titanium/epoxy adhesive joints. In *Adhesive Joints*. Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 1984. P. 541–553.
 38. *Nazarov A., Thierry D.* Application of Scanning Kelvin Probe in the Study of Protective Paints. *Frontiers in Materials*. 2019. V. 6. Article 192. P. 1–17.
 39. *McCafferty E.* Surface Chemistry of Aqueous Corrosion Processes. Cham–Heidelberg–N.Y.–Dordrecht–London: Springer, 2015. 89 p.
 40. *Fuerstenau D.W.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2005. V. 114–115. P. 9–26.
 41. *Plueddemann E.P.* // J. Adhesion Science and Technology. 1991. V. 5. № 4. P. 261–277.
 42. *Fowkes F.M., Dwight D.W., Cole D.A.* // J. Non-Crystalline Solids. 1990. V. 120. P. 47–60.
 43. *Kraus E., Orf L., Baudrit B., Heidemeyer P., Bastian M., Bonenberger R., Stoyanov O.* // Applied Surface Science. 2016. V. 371. P. 365–375.
 44. *Fowkes F.M.* Acid-Base Interactions in Polymer Adhesion in Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces. V. 2. N.Y.: Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 1983. P. 583–596.
 45. *Boerio F.J., Gosselin C.A., Williams J.W., Dillingham R.G., Burkstrand J.M.* Structure and Properties of Silane Primers for Adhesive Bonding of Metals. In *Molecular characterization of composite interfaces*. N.Y.: Ishida H., Kumar Eds. Springer Science + Business Media, 1985. P. 171–186.
 46. *Bolger J.C.* Acid Base Interactions Between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds. In *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. N.Y.–London: Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 2011. P. 3–18.
 47. *Bertelsen C.M., Boerio F.J.* // Progress in Organic Coatings. 2001. V. 4. P. 239–246.
 48. *Boerio J.F.* Surface analysis in adhesion science. In *Adhesion Science and Engineering Surfaces, Chemistry & Applications*, V. II. Amsterdam: Chaudhury M., Pocius A.V. Eds. Elsevier Science, 2002. P. 243–316.
 49. *Turner R.H., Boerio F.J.* // The J. Adhesion. 2002. V. 78. № 6. P. 447–464.
 50. *Turner R.H., Boerio F.J.* // The J. Adhesion. 2002. V. 78. № 6. P. 465–493.
 51. *Picard L., Phalip P., Fleury E., Ganachaud F.* // Progress in Organic Coatings. 2015. V. 80. P. 120–141.
 52. *Pastor-Blas M.M., Martin-Martinez J.M., Boerio F.J.* // Rubber Chemistry and Technology. 2002. V. 75. № 5. P. 825–838.
 53. *Куселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. С. 99.
 54. *Pantano C.G., Wittberg T.N.* // Surface and interface analysis. 1990. V. 15. P. 498–501.
 55. *Bascom W.D.* // Macromolecules. 1972. V. 5. № 6. P. 792–798.
 56. *Stromberg R.R., Passaglia E., Tutas D.J.* Application of Ellipsometry to the Study of Adsorption From Solution. In *Ellipsometry in The Measurement of Surfaces and Thin Films: Symposium Proceedings, Part 3*. Passaglia E., Stromberg R.R., Kruger J. Eds. U.S. National Bureau of Standards Washington DC, USA, 1964. P. 281–296.
 57. *Peri J.B.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2937.
 58. *Snyder L.R., Ward J.W.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3941.
 59. *Hambleton F.H., Hockey J.A., Taylor J.A.* // Transactions of the Faraday Society. 1966. V. 62. P. 801.
 60. *Peri J.B., Hensley A.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 926.
 61. *Low M.J.D., Ramasubramanian N.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 730.
 62. *Peri J.B., Hensley A.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 926.
 63. *Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A.* // Progress in Materials Science. 2015. V. 73. P. 1–43.
 64. *Ishida H., Naviroj S., Tripathy S.K., Fitzgerald J.J., Koenig J.L.* // J. Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1982. V. 20. № 4. P. 701–718.
 65. *Plueddemann E.P.* Adhesion Through Silane Coupling Agents. in: *Fundamentals of Adhesion*. N.Y.: Plenum Press. Lee L.H. Ed., 1992. P. 279–289.
 66. *Hair M.L., Hertz W.* // The J. Physical Chemistry. 1970. V. 74. № 1. P. 91–94.
 67. *Ishida H.* Structural Gradient in the Silane Coupling Agent Layers and Its Influence on the Mechanical and Physical Properties of Composites in: *Molecular Characterization of Composite Interfaces*. N.Y.: Plenum Press. Ishida H. and Kumar G. Eds., 1985. P. 25–50.
 68. *Chen J., Zhao D., Jin X., Wang C., Wang D., Ge H.* // Compos. Sci. Technol. 2014. V. 97. P. 41–45.
 69. *Bianco A., Cheng H.M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N.* // Carbon. 2013. V. 65. P. 1–6.
 70. *DiBenedetto A.T.* // Materials Science and Engineering. 2001. V. A302. P. 74–82.
 71. *Arkles B.* Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries. 3 Ed. Morrisville, PA, USA: Gelest Inc., 2014. P. 3.
 72. *Arkles B., Steinmetz J.R., Zazyczny J., Mehta P.* Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. In *Silanes and Other Coupling Agents*. The Netherlands: Mittal K.L. Ed., 1992. P. 91–104.