

聚醚型氨酯酰亚胺/二氧化硅杂化材料的合成与性能研究*

刘 瑾^{1**} 李 真¹ 马德柱²

(¹安徽建筑工业学院材料科学与工程系 合肥 230022)(²中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 利用 Sol-Gel 共聚合反应制备出聚醚型氨酯酰亚胺(PUI)/二氧化硅(SiO_2)杂化材料.利用 NMR、FTIR、TG、DSC 及 SEM 等测试手段对性能进行了基本表征. FTIR 研究结果发现在 100℃下能同时完成有机相 PUI 的亚胺化和无机相 SiO_2 凝胶网络的 Sol-Gel 转变. TG 及 SEM 发现 SiO_2 含量为 9 wt% 时 SiO_2 聚集相粒径在 0.2 ~ 1.0 μm 之间,耐热性明显提高并达到最佳;发现 SiO_2 含量的增加其颗粒粒径不断增大,并不断聚集成大粒径 SiO_2 相,有机和无机相分离明显. DSC 研究显示, SiO_2 相的引入,对杂化材料聚醚软段富集相的 T_g 不产生明显影响.

关键词 聚醚型氨酯酰亚胺, 二氧化硅, 原位合成, 杂化材料

溶胶-凝胶过程(Sol-gel Process)是一种用金属烷氧基化合物在温和的条件下制备金属氧化物的方法.反应过程包括金属烷氧化物的水解反应以及水解中间产物的缩聚反应.近十年来,将正硅酸酯类、正钛酸酯类或金属有机化合物的溶胶-凝胶反应与高聚物的聚合反应相结合,制备有机-无机纳米复合材料,在热学、力学、光学、电磁学和生物学等方面赋予材料许多优异的特性,已成为材料科学新的热点^[1,2]. Sol-Gel 方法所产生极其精细尺度(纳米或分子级)的第二相已在制备离子导体,非线性光学(NLO)材料、光波导、光电、光色转换材料和探测等方面表现出广泛的应用前景^[3~7].

王立新等^[8,9]曾对用 Sol-Gel 法制备聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合材料进行了有意义的探索,取得了较好的研究成果,但聚酰亚胺本身的脆性限制了此类复合材料的应用. Chen^[10,11] 和马继盛等^[12]对聚氨酯与无机蒙脱土纳米复合材料的合成及结构与性能进行了很多创新性的研究工作,而聚氨酯的热不稳定性也同样在一定程度上影响该类材料优势的发挥.

聚氨酯酰亚胺(PUI)在改性热塑性聚氨酯的耐热性以及聚酰亚胺的脆性等方面已有突出表现^[13~15]. 为进一步提高其实际应用价值,本研究报告了将正硅酸乙酯(TEOS)的水解-缩合反应和 PUI 的前驱物结合制备聚氨酯酰亚胺/二氧化硅(PUI/ SiO_2)复合材料的方法,并对其溶胶-凝胶

过程和反应机理、以及有关该类材料的热学和力学性能及其与结构间的相互关系进行了初步的探讨.以期利用 Sol-Gel 方法合成出具有更高模量和强度,以及耐更高温度的新型材料,尤其对微电子工业中所需低热膨胀系数和可以微细再加工等先进材料的制备作出有益探索.

1 实验部分

1.1 原料

聚环氧乙烷二醇(PEG1、 $M_n = 1\ 031$)(PEG2、 $M_n = 2\ 200$),从上海试剂厂购置;聚环氧丙烷二醇(PPG)($M_n = 2\ 300$),由南京塑料厂提供;4,4-二苯甲烷二异氰酸脂(MDI),从德国拜耳公司购置;均苯四甲酸酐(PMDA),上海试剂一厂试剂(CP级),用前经真空升华处理;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)用前经 0.4 nm 分子筛干燥 24 h 后蒸馏提纯;正硅酸乙酯(TEOS),北京化工厂(CP级),直接使用.

1.2 PUI/ SiO_2 复合材料的制备

PUI 前驱体的合成步骤是首先将羟基封端的软段(PEG 或 PPG)在 20 Pa 真空度 105℃下加热脱气 1.5 h,然后冷却至 70℃,按 $\text{NCO}/\text{OH} = 2/1$ 摩尔比加入 MDI,并在 70℃下反应 1 h 后加入 DMF,继续在搅拌下反应 2 h 后得固含量为 40%的 NCO 封端的预聚体;其次,将 50% PMDA 的 DMF 溶液及上述合成的 40%的预聚体按 $\text{NCO}/\text{PMDA} = 2/1$ 摩

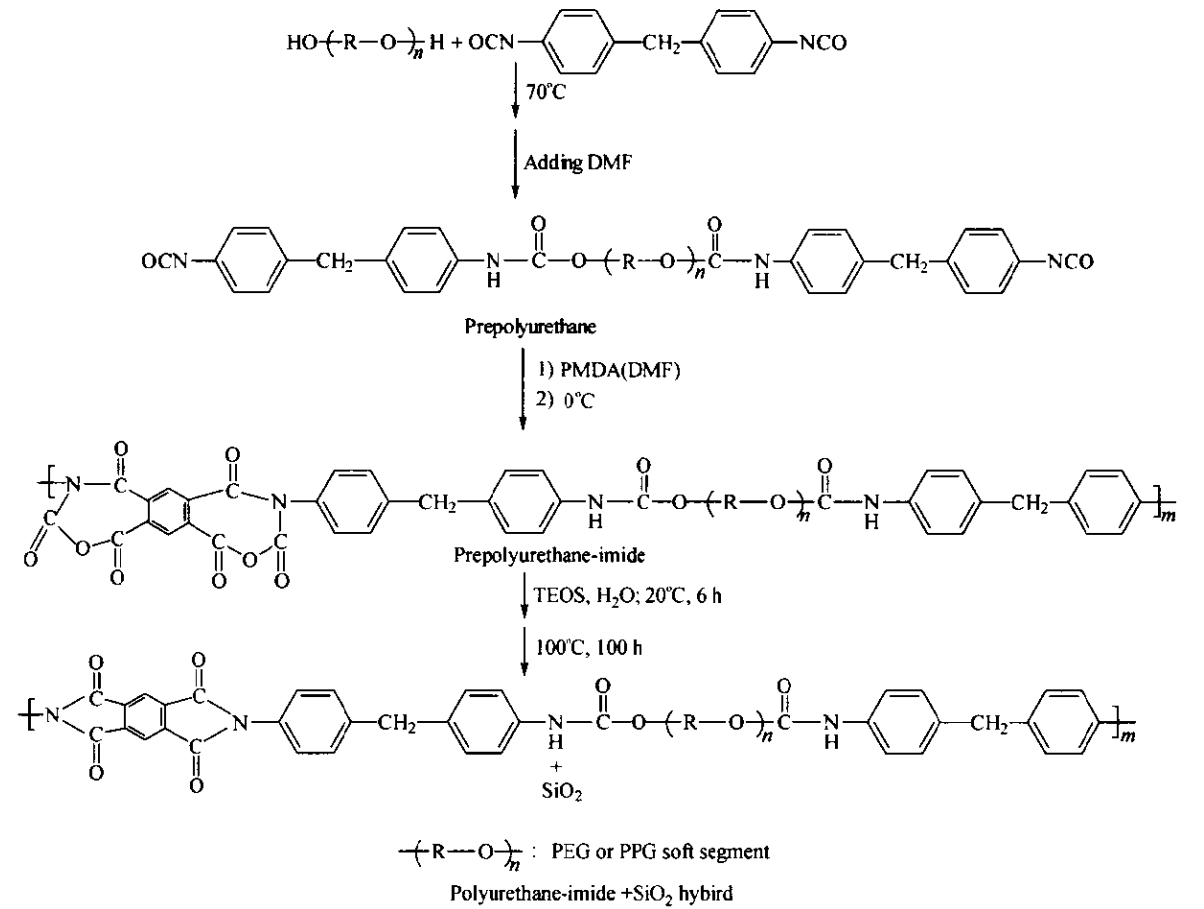
* 2003-05-19 收稿,2003-08-04 修稿;安徽省自然科学基金资助项目(基金号 03045303)和安徽建筑工业学院博士基金资助项目(基金号 2002BS01);** 通讯联系人

尔比在氮气保护下经强力搅拌使其充分混合,同时将该体系移至冰-水浴(0~5℃)中反应8h得聚氨酯酰亚胺聚合物的前驱体,并加入DMF稀释至固含量10 wt%待用。

在上述10 wt%聚氨酯酰亚胺聚合物的前驱体中直接加入一定量的TEOS、蒸馏水,20℃连续

搅拌6h成均相。在聚四氟模板上铺膜,100℃下进行亚胺化100h,得PUI/SiO₂复合材料。

合成PUI/SiO₂复合材料主要反应过程表示如反应式1所示,所合成的系列PUI/SiO₂样品配方见表1。



Scheme 1

Table 1 The recipe of preparation of PEG-PUI/silica composites films

Entry	Pre-PUI ^a (g)	H ₂ O (mL)	TEOS (g)	Silica ^b (wt %)	Remarks ^c
PEG1-PUI/SiO ₂ -1	13.5	1.2	0	0	T
PEG1-PUI/SiO ₂ -2	13.5	1.2	0.4	9	T
PEG1-PUI/SiO ₂ -3	13.5	1.2	0.8	16	O
PEG1-PUI/SiO ₂ -4	13.5	1.2	2.0	34	O
PEG1-PUI/SiO ₂ -5	13.5	1.2	4.0	50	O
PEG2-PUI/SiO ₂ -1	13.5	1.2	0	0	T
PEG2-PUI/SiO ₂ -2	13.5	1.2	0.4	9	T
PEG2-PUI/SiO ₂ -3	13.5	1.2	0.8	16	O
PEG2-PUI/SiO ₂ -4	13.5	1.2	2.0	34	O
PEG2-PUI/SiO ₂ -5	13.5	1.2	4.0	50	O
PPG-PUI/SiO ₂	13.5	1.2	0.4	9	T

^a 10 wt% DMF solution; ^b Calculated SiO₂ content in the composite film;

^c T: Transparent, O: Opaque

1.3 结构分析和性能测试

核磁共振分析(NMR)在 Bruker Avance 400 型核磁共振谱仪上进行, PUI 样品以氘代 DMSO 为溶剂, 溶液浓度 6%~8% (g/mL), 模型化合物 MDI, PMDA 样品以氘代氯仿为溶剂, 溶液浓度 6%~8% (g/mL), 测试温度为 300 K, 氢谱扫描次数 8 次, 扫描宽度为 8 kHz; 碳谱扫描次数 2 048 次, 扫描宽度为 26 kHz。

1.3.1 红外光谱 (FTIR) 分析 在 WQF-300 型 (北京瑞利光学仪器厂生产, 扫描范围 4 000~400 cm⁻¹, 32 次扫描, 分辨率 1 cm⁻¹) 上进行, 所有样品均为在 KBr 晶片上涂膜除溶剂后测试。

1.3.2 扫描电镜 (SEM) 在 JEOL-JSM-6700 F

仪器上进行.将 PUI/ SiO₂ 复合材料样品膜,用液氮浸泡后脆断,断面喷金后用扫描电镜观察其断面形貌.

1.3.3 热失重(TG)分析 在上海天平厂 WRT-3P 型上进行, 20 mL/min 流速的 N₂ 保护下以 20 K/min 的加热速率从室温升至 1000℃ 左右考察聚合物共混体系的热失重情况.

1.3.4 热分析(DSC) 在 Perkin-Elmer Pyris 1 DSC 上进行.样品用量 10 mg,高纯 He 气保护,温度和热焓用纯 In 校正.先加热样品至 200℃,恒温 3 min 后以 100 K/min 迅速淬火至 -100℃.第二次扫描来测试样品的 T_g .

2 结果与讨论

2.1 PEG-PUI 结构的 NMR 表征

通过模型化合物,采用质子去偶,根据 ¹H-NMR 谱中共振吸收峰的化学位移与质子周围化学环境的关系,并结合对部分 PUI 样品 ¹³C-NMR

谱中的 165.934 峰的出现与文献^[16]报道的芳酰亚胺的羰基碳位移一致,这一结果进一步确证了所采用的合成方法实现了在聚氨酯主链上引入芳酰亚胺结构.同时由相关积分如 ¹H-NMR 谱中的反映 PMDA 中芳基 H 的化学位移 8.34 ~ 8.27 峰的积分与 MDI 中芳基 H 的化学位移 7.47 ~ 7.07 峰的积分之比基本同理论(1:8)之比,见表 2 和图 1、图 2,这一结果进一步表明试验已合成出了含有酰亚胺结构和相关软段结构的 PUI,同时表明所合成的产物亚胺化程度已基本接近理论值.

Table 2 ¹H-NMR structure characterizing for PUI samples

Sample	PEG1-PUI/SiO ₂ -1	PEG2-PUI/SiO ₂ -1
δ_H (PMDA of aryl)	8.34 ~ 8.28	8.35 ~ 8.34
δ_H (MDI of aryl)	7.47 ~ 7.07	7.47 ~ 7.07
I_H (PMDA of aryl) / I_H (MDI of aryl) (real)	1/8.48	1/8.97
I_H (PMDA of aryl) / I_H (MDI of aryl) (ideal)	1/8	1/8

δ : Chemical shift of ¹H-NMR; I : Integral of ¹H-NMR

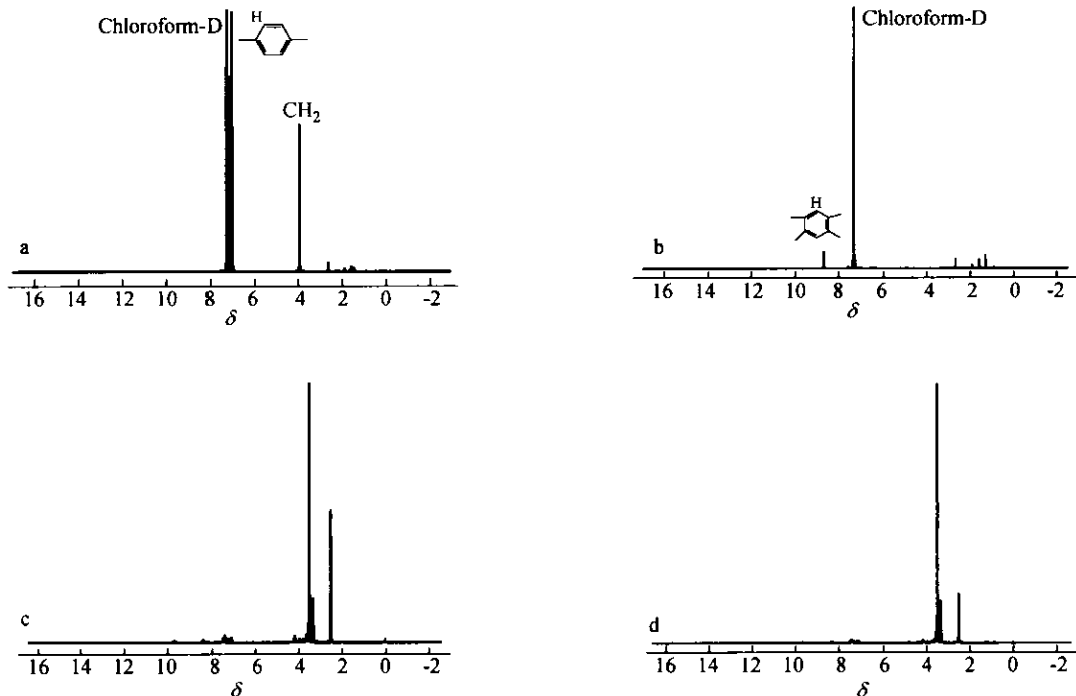


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of MDI (a), PMDA (b), PEG1-PUI/SiO₂-1 (c), (d) PEG2-PUI/SiO₂-1 and (d)

2.2 PUI/SiO₂复合材料的 FTIR 分析

图 3 是 PPG-PUI/SiO₂ 的 Sol-Gel 反应过程的红外光谱图.由图中可以看出,随着 Sol-Gel 反应的进行 1 650 cm⁻¹ 处的酰胺羰基吸收峰逐渐消失, 1 724 cm⁻¹ 和 1 774 cm⁻¹ 以及 725 cm⁻¹ 处的尖锐的亚胺碳基吸收峰越来越明显,这表明样品的亚胺化在逐渐完全.此外在 1 078 cm⁻¹ 处的吸收峰表明

有 Si—O—Si 键生成.图 4 是 PEG1-PUI/SiO₂ 不同 SiO₂ 含量的 FTIR 光谱,均表明 100℃ 下 100 h 均已完成了 SiO₂ 凝胶网络的形成和酰亚胺化同时完成.有机聚合物相与无机相的复合体系已形成.

2.3 PUI/SiO₂复合材料中 SiO₂ 的结构形貌

为了研究 SiO₂ 含量对 PUI/SiO₂ 杂化材料中微观形貌及宏观性能的影响,制备了一组不同

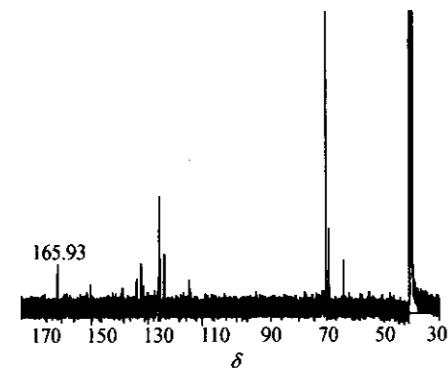


Fig. 2 ¹³C-NMR spectra of PEG1-PUI/SiO₂-1

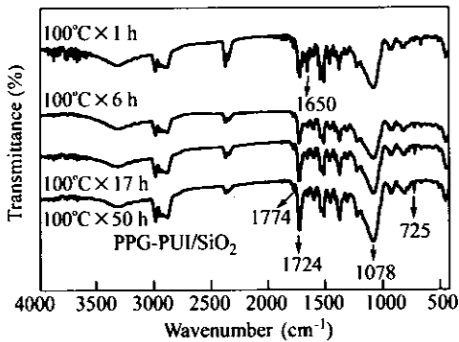


Fig. 3 The FTIR spectra of PPG-PUI/SiO₂ composites systems

SiO₂ 含量的 PEG-PUI/SiO₂ 复合薄膜样品. 配方列于表 1 中, 表中含量是假定 TEOS 反应完全转变为 SiO₂ 的理论值. SiO₂ 的重量含量高于 10% 的薄膜样品不透明, 说明两组份发生了相分离或 SiO₂ 微凝胶聚集成尺寸大于可见光波长的聚集体, PUI 与 SiO₂ 的折光指数不匹配, SiO₂ 的重量含量小于

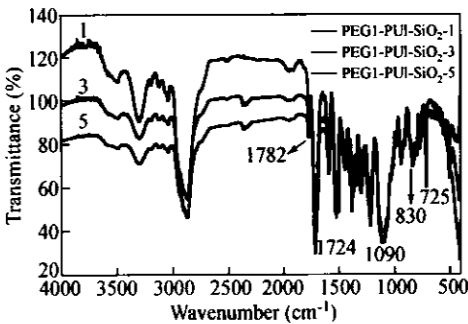


Fig. 4 The FTIR spectra of PEG1-PUI-SiO₂-1 series composites systems

10% 的薄膜样品之所以透明是由于 SiO₂ 粒子尺寸小于可见光波长.

图 5 是 PEG1-PUI-SiO₂ 样品的扫描电镜照片, 结果表明 SiO₂ 质量分数为 9% 时颗粒的大小约为 0.2 ~ 1 μm, 且 SiO₂ 随含量的增加而增大. 颗粒分布较均匀, 且呈球形. 这使得聚氨酯酰亚胺/二氧化硅复合材料在 SiO₂ 含量较高时仍保持一定的韧性和透明性. 此外, (PUI/SiO₂) 杂化材料中的 SiO₂ 颗粒易团聚增大, 所以白色球状物是分散的 SiO₂ 粒子在 PUI 基体中的聚集体, 为破坏 SiO₂ 复合材料高含量 SiO₂ 的聚积和保持分散的均一性及不团聚, 使该杂化材料具有更好的综合性能, 必须在改变其表面化学性能上下功夫. 如可以用带官能团的有机物与 TEOS 反应, 或对 SiO₂ 的表面进行化学改性, 进行分子设计, 改变其反应活性; 控制水解-缩合反应的机理和速率, 从而达到控制 SiO₂ 颗粒的结构和大小的目的^[17,18].

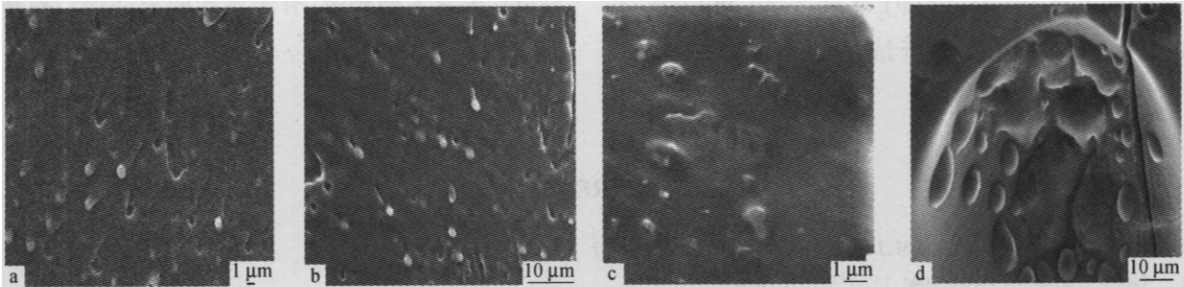


Fig. 5 SEM pattern of PEG1-PUI/SiO₂ composites system
a) PEG1-PUI-SiO₂-2; b) PEG1-PUI-SiO₂-3; c) PEG1-PUI-SiO₂-4; d) PEG1-PUI-SiO₂-5

2.4 PUI/SiO₂ 杂化材料的热重分析

图 6 是 PEG1-PUI/SiO₂ 杂化材料薄膜在 N₂ 气氛中的热失重曲线, SiO₂ 含量的变化对热分解温度的影响不尽相同, 且残余量与理论量也有不同, 但总体变化趋势与理论含量成比例, 见表 3 所示.

特别是 PEG1-PUI/SiO₂-2 样品表现出特别的耐热性, 其初始热分解温度较未加无机杂化相的 PEG1-PUI/SiO₂-1 样品提高 50℃, 但随着 SiO₂ 量的增加其初始分解温度反而下降. 这是由于随着 SiO₂ 含量的增加致使 SiO₂ 无机相的大量聚集, 有

机和无机的分相情况逐渐加重,纳米效应减弱,致使杂化优势丧失.表3中 PEG2-PUI/SiO₂-3 样品也表现出类似的现象.关于残余量与理论量的出入可能是由于高 SiO₂ 含量所引起的样品的均匀性差,在进行热重分析时选取的样品的区域不均所引起.

Table 3 The TG data of polyurethane-imide/silica composites films		
Entry	T _{10%} (°C)	Residual weight* (%)
PEG1-PUI/SiO ₂ -1	396.6	1.4
PEG1-PUI/SiO ₂ -2	453.9	28.4
PEG1-PUI/SiO ₂ -3	409.0	16.8
PEG1-PUI/SiO ₂ -4	396.1	27.1
PEG1-PUI/SiO ₂ -5	382.9	44.4
PEG2-PUI/SiO ₂ -1	427.4	1.1
PEG2-PUI/SiO ₂ -2	444.5	14.5
PEG2-PUI/SiO ₂ -3	453.9	24.6
PEG2-PUI/SiO ₂ -4	386.6	30.6
PEG2-PUI/SiO ₂ -5	340.8	20.5

* The residual weight at 1000°C

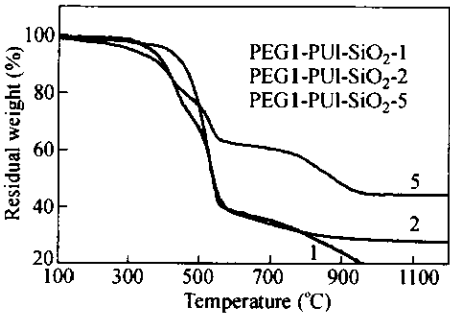


Fig. 6 The TG curves of PEG1-PUI-SiO₂ composites systems

2.5 PUI/SiO₂ 杂化材料的 DSC 分析

图7为 PEG1-PUI-SiO₂-2 和 PEG1-PUI-SiO₂-4 的 DSC 曲线,从 DSC 分析结果可得, SiO₂ 的加入

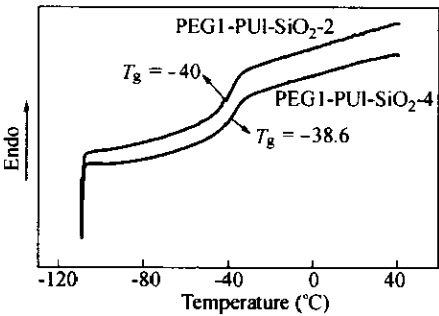


Fig. 7 The DSC curves of PEG1-PUI-SiO₂ composites systems

对 PUI 的软段玻璃化转变温度的改变很小,前者为 -40°C,后者为 -38.6°C,(而 PEG-PUI-SiO₂-1 的 T_g = -40°C),这表明 SiO₂ 无机相的引入对 PUI 的软段相影响较小,因此可以推测 SiO₂ 无机相的引入和对 PUI 整体性能的影响主要集中在其对 PUI 硬段的影响上. FTIR 研究的在 1 080 cm⁻¹ 附近都有强而宽的吸收峰,这是 Si-O-Si 键的强吸收,进一步比较无 SiO₂ 无机相和不同 SiO₂ 无机相含量的 PEG1-PUI-SiO₂ 杂化体系,可以发现除了在 1509cm⁻¹ 处有苯环的吸收外,并没有新的吸收峰产生,这说明二者之间没有发生化学键的锚合.由于 SiO₂ 表面有大量的 Si-OH 存在,少量的 PUI 的硬段羰基可以通过氢键吸附在 SiO₂ 的表面.可见 PUI/SiO₂ 复合材料中有机、无机相间构成强相互作用体系是由 SiO₂ 表面 Si-OH 与 PUI 硬段上的羰基的极强的化学吸附性以及能够形成氢键等作用而产生的.由于 SiO₂ 颗粒是在 PUI 亚胺化的同时原位(in-situ)生成的,它对聚氨酯酰亚胺的结构必然会产生较大的影响.有关两相间更详细的相互关系需要进一步的研究.

REFERENCES

1 Kolima Y, Usukl A, Kawasuml M. J Mater Res, 1993, 8(8): 1187 ~ 1187
2 Livage J, Mater Sci Forum, 1994, 152-153(1): 43 ~ 54
3 Morikawa A, Iyoku Y. Polym J, 1992, 24(1): 107 ~ 113
4 Chen Yan(陈艳), Wang Xinyu(王新宇), Gao Zongming(高宗明), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能); Acta Polym erica Sinica (高分子学报), 1997, (1): 73 ~ 113
5 Judeinstein P, Sanchez C. J Mater Chem, 1996, 6(4): 511 ~ 526
6 Chandross E A, Miller R D. Chem Rev, 1999, 99(7): 1641 ~ 1642
7 Novak B M. Adv Mater, 1993, 5(6): 422 ~ 433
8 Wang Lixin(王立新), Chen Xiaoting(陈晓婷), Wang Xin(王新), Li Zuobang(李佐邦). J Hebei Univ of Tech (河北工业大学学报), 1998, 27(4): 17 ~ 22
9 Yang Yong(杨勇), Zhu Zikang(朱子康), Qi Zongneng(漆宗能). Functional Mater (功能材料), 1999, 30(10): 77 ~ 81

- 10 Chen T K, Tien Y I, Wei K H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2227 ~ 2233
- 11 Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2000, 41: 1347 ~ 1353
- 12 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shuyuan(张树苑). Acta Polym Sin(高分子学报), 2001, (3): 327 ~ 328
- 13 Liu Jin, Ma Dezhu. J of Applied Polym Sci, 2002, 84: 2206 ~ 2215
- 14 Liu Jin, Ma Dezhu, Zhen Li. Euro Polym J, 2002, 38: 661 ~ 665
- 15 Liu Jin(刘瑾), Ma Dezhu(马德柱), Chen Xiaoming(陈晓明). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (2): 221 ~ 226
- 16 Kiyotsugu A, Shin-ichi I, Hiroshi O. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 715 ~ 723
- 17 Gragson D E, Manes J P, Smythe J E, Baker S M. Langmuir, 2003, 19(12): 5031 ~ 5035
- 18 Li Z W, Zhu Y F. Appl Surf Sci, 2003, 211(1-4): 315 ~ 320

STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYETHER-URETHANE -IMIDE/SILICA HYBRID MATERIALS

LIU Jin¹, LI Zhen¹, MA Dezhu²

(¹ Department of Material Science and Engineering, Anhui Institute Architectural & Industry, Hefei 230022)

(² Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A series of polyether-urethane-imide (PUI) /silica(SiO₂) hybrid composite materials with different silica content were successfully prepared by the Sol-Gel process. The properties of *in-situ* synthesized PUI/SiO₂ hybrid materials were characterized by NMR, FTIR, SEM, DSC and TG measurements. The FTIR analysis revealed that the reaction of imidization of PUI in the organic phase and the reaction of SiO₂ sol-gel transformation in the inorganic phase are simultaneously completed in this system at 100℃. The TG and the SEM results indicated that PUI/SiO₂ composite materials with appropriate silica contents (approximately 9 wt%) possessed outstanding thermal stability, in these cases silica particles with diameters around 0.2 ~ 1.0 μm were observed. The result showed that with increasing silica content the silica particles grew larger, resulting in obvious separation of the organic and inorganic phases. The DSC results suggest that *T_g* of the soft segment rich phase of PUI/SiO₂ hybrid materials is not influenced obviously by introducing SiO₂ to PUI systems.

Key words Polyether-urethane-imide, Silica, *In-situ* synthesis, Hybrid materials