

·快 报·

PU/纳米 SiO₂ 溶胶杂化材料的前端聚合研究*

陈 苏^{1,2**} 丰 沧² 睦建军²

(¹江苏省材料化学工程重点实验室 ²南京工业大学化学化工学院 南京 210009)

关键词 前端聚合, 聚氨酯, 纳米 SiO₂ 溶胶, 杂化物

前端聚合(FP)是通过在单体前端区域引发增长聚合将单体合成为聚合物的一种不同于传统的反应模式.它是一种通过局部反应区域在聚合物单体中的移动而将聚合物单体转变为聚合物的一种反应模式,主要运用在放热反应中,在反应初始阶段进行短时间的加热,然后停止加热,借助放热反应的热自催化完成单体的聚合^[1,2].根据反应机理的不同,可以将前端聚合反应分为热差前端聚合和等温前端聚合.热差前端聚合反应是将反应过程中由于热量的不均匀性而产生的热扩散与 Arrhenius 反应动力学相结合的一种前端反应.等温前端聚合是一种慢反应过程,借助凝胶效应在等温的条件下进行的一种前端聚合模式.1972 年 Chechilo 和 Enikolopyan 在前苏联第一次报道了用前端聚合法在高压下研究甲基丙烯酸甲酯的聚合反应^[3].后来 Pojman 等发展了这种方法并成功用于自由基聚合体系合成了多种聚合物^[4].前端聚合在自由基聚合体系中的应用归因于该体系反应为放热反应,反应无需搅拌,聚合物在前端形成.其反应热提供了液体单体实现自催化聚合的能量.由于较大的热量与浓度梯度,聚合的前端极易进行重力诱导对流.下降的聚合物的前端与对流无关,除非反应器相对于重力矢量是倾斜的^[5-8].最近 Mariani 等以 1,6-环己基二异氰酸酯(HDI)和乙二醇(EG)为原料,采用前端聚合的方法制备了聚氨酯(PU)^[9].

本文报道了以聚醚(PPG),链扩充剂 1,4-丁二醇(BG),甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,采用热差前端聚合法制备 PU/纳米 SiO₂ 溶胶杂化物.典型的实验是在玻璃试管(直径 15 mm)中完成,试管中配有 TDI,PPG(分子量为 1000 和 2000),SiO₂

纳米溶胶^[10],BG,辛酸亚锡(催化剂)和二甲苯(溶剂).摩尔组成为 TDI:PPG:BG = 2.6:1:1,溶剂含量为 21 wt%,SiO₂ 含量为 3%.振荡试管以得到混合均匀的混合物,一个 K 型热电偶浸于液体自由断面下,用来检测试验中的温度变化.混合物的上层液面用电热棒加热直至形成热的传递至前端位置,记录前端位置(0.5 mm)随时间的变化情况,记录前端部分最高温度随前端位置的变化.PU/SiO₂ 溶胶体系的前端聚合反应示意图如图 1 所示.并与釜式聚合进行对比研究.考察了不同聚醚体系、不同催化剂用量诸因素对前端聚合反应的影响,并应用傅立叶红外(FT-IR)、热失重分析(TGA)、透射电镜(TEM)对其杂化物进行了分析表征.

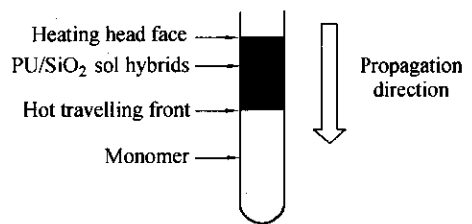


Fig. 1 Schematic figure of frontal polymerization of PU/SiO₂ sol hybrids

纯 PU 和 PU/纳米 SiO₂ 溶胶杂化物的前端聚合反应过程中前端位置随时间的变化关系见图 2 所示.图 2a 是采用聚醚分子量为 1000 的纯聚氨酯,图 2b 是采用聚醚分子量为 1000 的杂化物,图 2c 是采用聚醚分子量为 2000 的杂化物.由图 2 可以看出,这 3 组实验数据都可以很好地拟合成直线,说明了聚合前端是以稳定的速度移动的.即前端反应速率不变,这有力地证实了只存在纯粹的

前端聚合,而没有本体聚合同时发生,所有体系的储存期都是在室温下 24 h.同时发现图 2a 的前端下降的速度远快于图 2b,这是由于纳米二氧化硅溶胶粒子的加入增加了混合物的粘度,降低了浮力驱动的对流作用,从而聚合速率也降低.也发现图 2c 的前端下降的速度慢于图 2b,这是因为分子量为 2000 的聚醚粘度均大于分子量为 1000 的聚醚,所得的聚合物粘度也相应较大,因此较大分子量聚醚体系的前端聚合速率也随之降低.

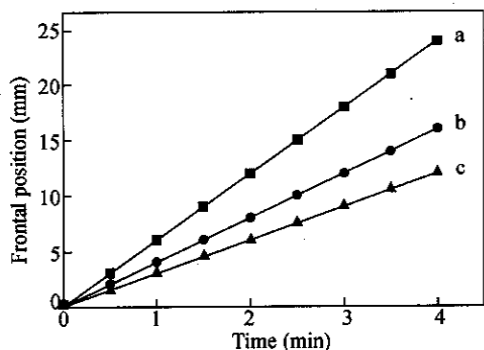


Fig. 2 Front position versus time for a typical run of (a) pure PU (PPG: $M = 1000$); (b) 3 wt% SiO_2 sol PU hybrids (PPG: $M = 1000$); (c) 3 wt% SiO_2 sol PU hybrids (PPG: $M = 2000$)

前端聚合反应中催化剂用量影响前端速度和最高温度的关系如图 3 所示.当催化剂/TDI < 1.5 mmol/mol 时,前端聚合反应没有自发聚合伴随,随着催化剂用量的增大,前端聚合反应速率也随着增大;当催化剂/TDI > 1.5 mmol/mol 时,在前端聚合反应中有自发本体聚合产生随着催化剂用量的增大, T_{\max} 也从 72℃ 上升到 92℃,这是因为催化剂用量的增大,前端聚合反应速率也随着增大^[9],在一定的时间内热量损失也减少,故 T_{\max} 会增大.

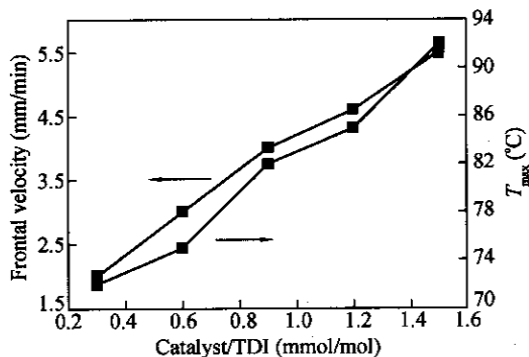


Fig. 3 Frontal velocity versus ratio of [catalyst]/[TDI] and T_{\max} versus ratio of [catalyst]/[TDI]

由前端聚合合成 PU/ SiO_2 溶胶杂化材料的 TEM 如图 4 所示.从图 4 可以看出,在前端聚合反应过程中,尽管没有进行搅拌, SiO_2 在杂化材料 PU 中分布均匀没有发生团聚现象,平均粒径在 40 nm 左右.图 5 是合成 PU/ SiO_2 溶胶杂化物的 FT-IR 图,图 5a 由前端聚合合成,图 5b 由釜式聚合合成.从图 5 可以观察到由前端聚合合成 PU/ SiO_2 溶胶杂化物的红外特征峰与用釜式聚合得到的 PU/ SiO_2 杂化物的红外特征峰相近,在

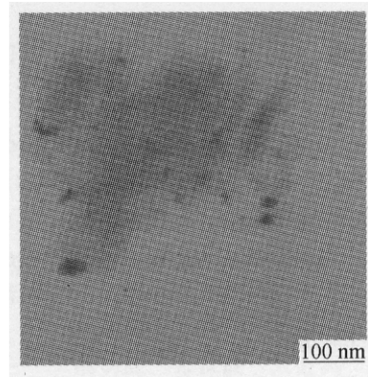


Fig. 4 TEM picture of PU/ SiO_2 sol hybrids synthesized by frontal polymerization

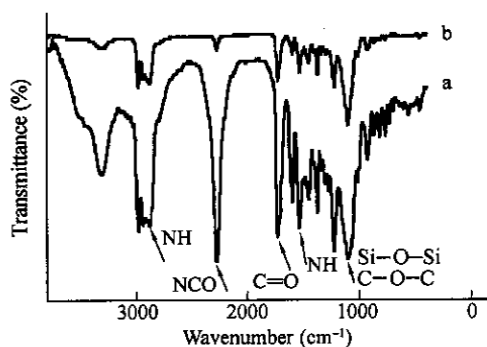


Fig. 5 FT-IR spectrum of PU/ SiO_2 sol hybrids (a) synthesized by frontal polymerization; (b) synthesized by batch polymerization

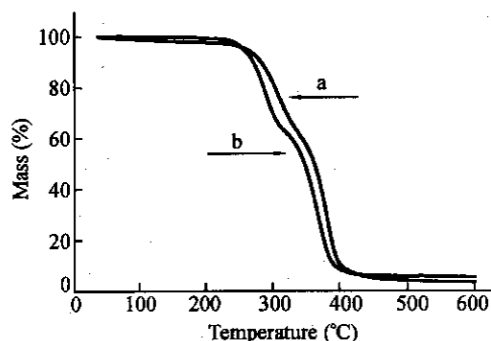


Fig. 6 TGA spectra of (a) PU/ SiO_2 sol hybrids synthesized by frontal polymerization; (b) PU/ SiO_2 sol hybrids synthesized by batch polymerization

1730 cm⁻¹处存在氨基基中的C=O伸缩振动峰和在 1535cm⁻¹处存在-NH-弯曲振动吸收峰^[11]. 氨基甲酸乙酯的特征吸收峰明显,从而更进一步证明了前端聚合反应同样可以合成出 PU/SiO₂ sol 杂化物. 由前端聚合(a)和釜式聚合(b)合成 PU/SiO₂ 纳米溶胶杂化物的 TGA 谱图如图 6 所示. 由图 6 可以得知,前端聚合合成 PU/SiO₂ 纳米溶胶杂化物的热稳定性和釜式聚合法合成的杂化物相近.

综上所述,通过前端聚合的方法制备了 PU/SiO₂溶胶杂化物,前端聚合法制备的杂化物和采用釜式聚合法制备的杂化物性能相类似,但反应时间大大缩短. 在前端聚合过程中,即使不给予搅拌,纳米 SiO₂ 仍可以较好地分散在 PU 复合材料中. FT-IR 显示了 PU/SiO₂ 容胶杂化物中的氨基甲酸乙酯的特征吸收峰. TGA 表征表明了前端聚合与釜式聚合的合成的产物具有相同的热稳定性.

REFERENCES

- 1 Pojman J A, Craven R, Khan A, West W. J Phys Chem, 1992, 96: 7466 ~ 7472
- 2 Pojman J A, Willis J R, Khan A, West W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 991 ~ 995
- 3 Chechilo N M, Khvilivitskii R J, Enikolopyan N S. Dokl Akad Nauk SSSR, 1972, 204: 1180 ~ 1181
- 4 Pojman J A. J Am Chem Soc, 1991, 113: 6284 ~ 6286
- 5 Pojman J A, Willis J, Fortenberry D. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33: 643 ~ 652
- 6 Pojman J A, Curtis G, Ilyashenko V M, Khan A. J Chem Soc, Farada Trans, 1996, 92: 2825 ~ 2837
- 7 Chekanov Y, Arrington D, Brust G. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1209 ~ 1216
- 8 Begishev V P, Volpert V A, Davtyan S P. J Phys Chem, 1985, 279: 1075
- 9 Fiori S, Mariani A, Ricco L, Russo S. Macromolecules, 2003, 36: 2674 ~ 2679
- 10 Wei Qi(韦奇), Wang Dawei(王大伟), Zhang Shugen(张术根). Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 2001, 29(4): 392 ~ 396
- 11 Chen S, Sui J J, Chen L. Colloid and Polym Sci, 2004, 283 (1): 66 ~ 73

STUDY ON FRONTAL POLYMERIZATION OF POLYURETHANE/NANOSILICA SOL HYBRIDS

CHEN Su^{1,2}, FENG Cang², SUI Jianjun²

⁽¹⁾ Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering of Jiangsu Province

⁽²⁾ School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009

Abstract Frontal polymerization (FP) is a mode of converting monomers into polymers via a localized reaction zone that propagates through the reaction system. The three reactants, polyether, toluene 2, 4-diisocyanate and 1, 4-butanediol and the catalyst (stannous caprylate) were mixed together at room temperature along with nanosilica sol and dimethylbenzene (as the solvent). After the thermal ignition at one end of the tubular reactor and subsequent front formation, no further energy was required for polymerization to occur. The thermal front self-propagated throughout the vessel. The effect of different molecular weights of polyether and different concentration of catalyst on frontal polymerization were investigated, along with a comparison of frontal polymerization with batch polymerization. FT-IR, TEM and TGA were employed to characterize the polyurethane (PU) hybrids. The obtained polymer materials by FP displayed similar features compared with those obtained by batch polymerization (BP). The reaction time of FP is quite less than that of BP during preparing the PU hybrids. Nanosilica sol can be well dispersed in the polyurethane hybrid matrix even though no any stirring occurs during the FP process.

Key words Frontal Polymerization, Polyurethane, Nanosilica sol, Hybrids