

溶胶-凝胶法制备丙烯酸甲酯-衣康酸酐 共聚合物/SiO₂ 杂化材料*

秦海虎 董建华 丘坤元**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

危 岩***

(美国爵硕大学化学系 费城 PA 19104)

摘 要 以丙烯酸甲酯(MA)和衣康酸酐(Ita)的无规共聚物和原硅酸四乙酯(TEOS)作为有机相与无机相前驱体,以3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)为偶联剂,通过溶胶-凝胶过程制备出有机-无机杂化材料,并通过SEM、DSC等方法考查了偶联剂用量对所得材料结构及性能的影响。

关键词 溶胶-凝胶过程,有机-无机杂化材料,3-氨丙基三乙氧基硅烷,丙烯酸甲酯-衣康酸酐共聚合物,原硅酸四乙酯

在有机聚合物存在下利用溶胶-凝胶法(Sol-Gel processes)可制备出有机-无机杂化材料。所谓溶胶-凝胶法就是利用原硅酸四乙酯或金属烷氧基化合物在酸或碱的催化下,发生水解、缩合等一系列反应制备空间网络结构的无机氧化物的方法^[1]。要使制得的杂化材料具有均一、透明等特性,两相需要达到纳米水平上的复合^[2]。为了实现这一要求,人们通常在两相间引入一定的作用力。根据作用力的种类,可将现有的有机-无机杂化材料分为两类,即氢键型^[3]和化学键^[4~6]型,其中又以化学键型最为常见。先合成含有三烷氧基硅官能团的聚合物,然后与TEOS水解、缩合是于两相间产生化学键的有效方法。其制备主要以下两种途径,1)与含有三烷氧基硅官能团的单体(如甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅烷基)丙酯)共聚^[4,5];2)利用聚合物或共聚物中的官能团(如羟基等)与偶联剂(如3-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷)反应^[6]。

周文^[7,8]等利用苯乙烯与马来酸酐共聚物中的酸酐基团与APTES中的氨基反应形成酰胺键,从而连上三乙氧基硅官能团,经原位溶胶-凝胶过程制得了高透明度的杂化材料。在本文中,我们以衣康酸酐代替马来酸酐,从丙烯酸甲酯-衣康酸酐共聚物P(MA-co-Ita)和TEOS,于APTES存在下溶胶-凝胶法制备出P(MA-co-Ita)/SiO₂有机-无机杂化材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

衣康酸(Aldrich, 99%,使用前未处理);偶氮二异丁腈AIBN(国产,95%乙醇重结

* 1998-11-16 收稿,1999-03-11 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29674001 和 29710780);

** 通讯联系人;*** 北京大学客座教授

晶后干燥器内避光保存);丙烯酸甲酯(30mL 10% NaOH 水溶液洗涤三次,固体 NaOH 干燥后 39kPa 下 41~42℃ 蒸出,冷藏保存);TEOS(国产,1.33kPa 下 55℃ 蒸出, $n_d^{20} = 1.3820$,文献值 1.3820,干燥器内保存);APTES(国产,0.27kPa 下 80℃ 下蒸出, $n_d^{20} = 1.4215$,文献值 1.4210,干燥器内保存);四氢呋喃(国产,钠/二苯酮回流至变蓝后蒸出);五氧化二磷及其它溶剂(国产,AR,使用前未处理). 衣康酸酐由衣康酸在五氧化二磷存在下脱水,经 HCCl_3 重结晶纯化制得.

$^1\text{H-NMR}$ 谱采用 Bruker 公司的 ARX400 核磁共振仪测得;FT-IR 采用 Nicolet 公司的 Magna-IR 750 测得;DSC 采用 TA 公司的 DSC2010 差示扫描量热仪测得,氮气流量为 30mL/min,升温速度为 10℃/min;扫描电镜分析采用 Hitachi 公司的 S-4200 扫描电镜,放大倍数为 2000,加速电压为 10kV.

1.2 P(MA-co-Itn)的合成

于封管中加入 6g Itn, 25mL MA, 150mg AIBN 和 20mL 无水无氧四氢呋喃,通氮气 10min 后封管,于 65℃ 下聚合 36h 后取出.用四氢呋喃/乙醚溶解沉淀三次得白色共聚物,收率 75%.作 $^1\text{H-NMR}$ 谱和元素分析,确定其共聚物中 Itn 单元含量为 16.3wt%.将共聚物配成 0.1g/mL 的四氢呋喃溶液,存放于干燥器中待用.

1.3 P(MA-co-Itn)/SiO₂ 有机-无机杂化材料的合成

于 50mL 烧杯中加入一定量的共聚物溶液和 APTES,于室温下搅拌 1h,在另一 50mL 烧杯中加入一定量的 TEOS 和预先配好稀氨水,控制其摩尔比为 $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH} = 1:4:0.01$,搅拌 1h 后将两者倾倒入一处,搅拌 2h,用封口膜封口,待其凝胶后,于封口膜上扎几个小孔使溶剂和缩合产生的乙醇缓慢挥发.放置两个月后于真空烘箱内 4kPa, 70℃ 下烘烤 24h 以除去残余的小分子.反应物配料比及材料形态见表 1.

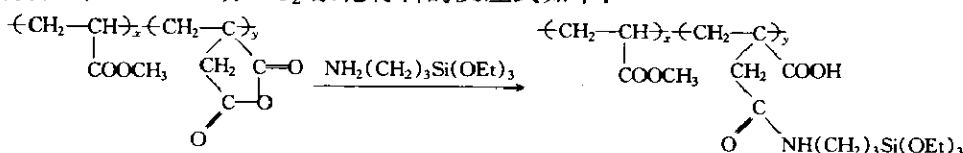
Table 1 Preparation of P(MA-co-Itn)/SiO₂ hybrid materials with different APTES content^a

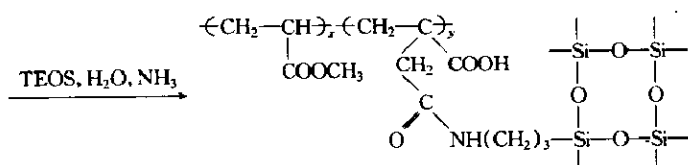
Sample	Molar ratio of APTES	Gel time (h)	Sol fraction (%) ^b	Product description ^c
C00	0.0	290	80.4	O
C01	0.1	195	45.5	O
C02	0.1	132	34.1	O
C04	0.4	59	19.6	S
C06	0.6	27	12.9	T
C08	0.8	12	0	T
C10	1.0	5.5	0	T

a) SiO₂ content (wt%): 20%, b) the Sol fraction is defined as the weight loss (wt%) after extraction with acetone for 48h; c) O opaque; T transparent; S semitransparent

2 结果与讨论

制备 P(MA-co-Itn)/SiO₂ 杂化材料的反应式如下:





APTES 首先与衣康酸酐反应,使聚合物通过酰胺键而连上三乙氧基硅官能团,它与 TEOS 一同发生水解、缩合.由于两相间引入了强的化学键作用,使得材料无宏观上的分离,从而显示出均一、透明的性质.

2.1 有关反应过程中酰胺键形成的证明

图 1 是 P(MA-co-Ita)、C10、C00、溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 和石英的红外谱图.从图中可以看出,共聚物的谱图于 1736cm⁻¹、1782cm⁻¹和 1868cm⁻¹处有三个羰基振动峰,其中 1736cm⁻¹处的峰对应于 MA 残基中酯基羰基伸缩振动而 1782cm⁻¹和 1868cm⁻¹处的两个峰则是衣康酸酐残基中的酸酐羰基偶合振动的峰;同时,于 3400cm⁻¹处只有一很弱的峰,说明于共聚物中几乎没有酸酐基团发生了水解.而在 C10 的谱图中可以看到,1736cm⁻¹处的峰维持,但代表酸酐团的 1782cm⁻¹和 1868cm⁻¹处的峰则消失了,取而代之的是 1701cm⁻¹、1650cm⁻¹和 1540cm⁻¹处的三个峰.根据文献[9]我们认为 1701cm⁻¹处的峰为酸酐基团氨解或醇解而产生的羧酸峰,而 1650cm⁻¹和 1540cm⁻¹处的峰则是酰胺的 I 带和 II 带振动峰,而酰胺的活泼氢的振动峰则被大量存在的硅羟基的振动峰掩盖了.

观察溶胶-凝胶方法制备的 SiO₂ 的红外谱图,与石英的谱图相比,它们都于 1085cm⁻¹处有一强峰,但前者又多了 1640cm⁻¹和 3400cm⁻¹左右的峰.3400cm⁻¹处有峰是因为硅羟基,1640cm⁻¹处的峰则是由于溶胶-凝胶方法制备的 SiO₂ 具有多孔性而吸附水的峰.为了避开水峰对酰胺 I 带的干扰,我们对酰胺 II 带峰进行了考察,当不加 APTES 时,C00 于 1540cm⁻¹处无峰.这样,我们证明了 1540cm⁻¹处为酰胺 II 带的峰,C10 中确实存在酰胺键.

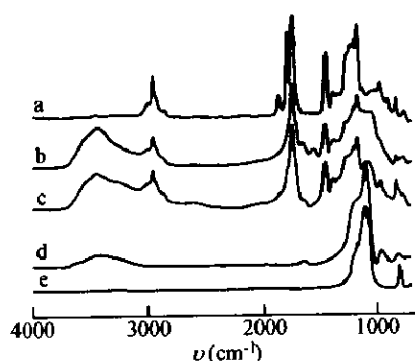


Fig. 1 FTIR spectrum of P(MA-co-Ita) a), C10 b), C00 c), SiO₂ via Sol-Gel process d) and Quartz e)

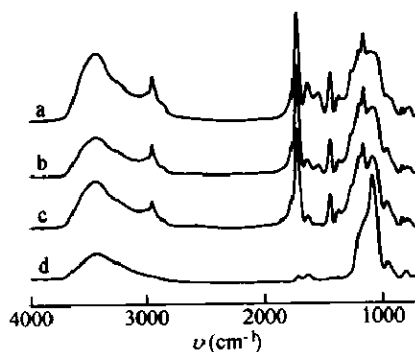


Fig. 2 FTIR spectrum of extracted C10 a), C04 b), C01 c) and C00 d)

另外,表一中杂化材料溶胶分数的数据也可以从另一方面佐证酰胺键的形成.对

C00、C01、C02、C04、C10 抽提后的残余物的红外谱图(图 2)分析并与图 1 中的 SiO_2 的红外谱 d) 比较可发现, C00 抽提残余物于 1730cm^{-1} 处只有一很小的峰, 这说明, 当不含 APTES 时, 体系中的有机相几乎全部被抽提走. 当 APTES 含量逐渐升高时, 溶胶分数随之下降, 1730cm^{-1} 的峰也变得明显. 当 APTES 的用量为衣康酸酐单元的 80% 时, 抽出量为零, 即有机相全部被固定而不能被抽提下来. 这说明 APTES 的用量对两相间的亲和力的大小有至关重要的影响, 也支持了两相间存在酰胺键观点.

2.2 APTES 用量对溶胶-凝胶过程及杂化材料的影响

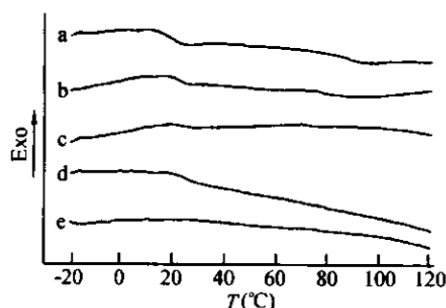


Fig.3 DSC curves of P(MA-co-Itm) a), C01 b), C02 c), C04 d) and C10 e)

由表 1 可以看出, APTES 的用量对凝胶时间的影响十分显著. 当 APTES 用量增加时, 凝胶时间随之缩短, 材料也变得透明.

图 3 是未抽提的杂化材料和共聚物的 DSC 图, 我们发现共聚物的 DSC 曲线有两个玻璃化转变, 这也许是由于共聚合时有嵌段的倾向. 无论那一个玻璃化转变, 当 APTES 用量由少到多变化时, 玻璃化转变都逐渐变得不明显并最终消失. 这说明当 APTES 用量增高时, 有机和无机相之间形成了空间网络结构使最终观察不到玻璃化转变.

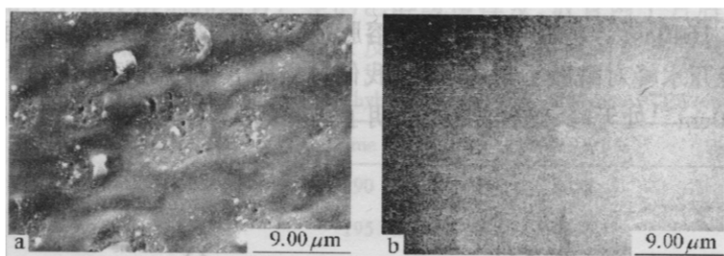


Fig.4 SEM photographs of C00 a) and C10 b)

用扫描电子显微镜观察 C00 和 C10 的断裂面(图 4)发现, 当 APTES 用量为零时, 材料的断面上可观察到从尺寸为 $3\mu\text{m}$ 左右的无机相. 正是由于微米水平上的相分离使得材料不透明. 而当 APTES 的用量与衣康酸酐单元的摩尔比为 1 时, 材料的断面则变的均匀而光滑, 观察不到相分离.

REFERENCES

- 1 Hench L L, Weat J K, Chem Rev, 1990, 90:33~72
- 2 Novak B M. Adv Mater, 1993, 5:422~433
- 3 Lantelme B, Dumon M, Mai C, Pascault J P. J Non-Cryst Solids, 1996, 194:63~71
- 4 Wei Y, Yang D C, Tang L G. Makromol Chem Rapid Commun, 1993, 14:273~278
- 5 Coltrain B K, Landry C J T, O'Reilly J M, Chamberlain A M, Rakes G A, Sedita J S, Kelts L W, Landry M R, Long V K. Chem Mater, 1993, 5:1445~1455

- 6 Huang H H, Wilkes G L, Carlson J G. *Polymer*, 1989, 30:2001~2012
- 7 Zhou W, Dong J H, Qiu K Y, Wei Y. *J Polym Sci A; Polym Chem*, 1998, 36:1607~1613
- 8 Zhou Wen(周文), Dong Jianhua(董建华), Qiu Kunyuan(丘坤元), Wei Yan(危岩). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1998(3):344~349
- 9 Socrates G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. New York: John Wiley & Sons, 1980. 74

PREPARATION OF POLY(METHYL ACRYLATE-*co*-ITACONIC ANHYDRIDE)/SILICA HYBRID MATERIALS VIA SOL-GEL PROCESS

QIN Haihu, DONG Jianhua, QIU Kunyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

WEI Yen

(Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia, PA 19104, USA)

Abstract The poly(methyl acrylate-*co*-itaconic anhydride)/silica hybrid materials were prepared from methyl acrylate-itaconic anhydride copolymer and tetraethoxysilane (TEOS) with the coupling agent (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) via sol-gel process. The triethoxysilane-bearing polymer was prepared by the *in-situ* aminolysis reaction of the amino group on APTES and the unit of itaconic anhydride. By the sol gel process of TEOS and the triethoxysilane, the covalent bonds between organic and inorganic phases were introduced. The proof of this process was provided by FTIR analysis. The gel-time and sol-fraction decreased as the amount of APTES increased. DSC showed that the glass transition of the hybrids was leveled by the use of APTES and at last disappeared. From the photographs of SEM we can see that when APTES was absent there was phase-separation. In contrast to this, in the presence of APTES, no phase separation was observed.

Key words Sol-gel process, Hybrids, Poly(methyl acrylate-*co*-itaconic anhydride), Tetraethoxysilane, (3-aminopropyl)triethoxysilane