

苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物/ TiO_2 杂化材料的制备与表征*

周 文 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)

Wei Yen(危 岩)***

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

摘 要 采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为偶联剂,通过溶胶-凝胶(Sol-Gel)过程制得两相以共价键结合的透明苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物/ TiO_2 杂化材料.通过抽提实验以及 FTIR 分析证实了材料两相间是以共价键结合的.分析了偶联剂及其用量对溶胶-凝胶体系凝胶时间以及材料溶胶分数的影响,用热失重研究了该杂化材料的热性能.

关键词 溶胶-凝胶,杂化材料,苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物,钛酸正丁酯,3-氨丙基三乙氧基硅烷

溶胶-凝胶(Sol-Gel)过程可在温和的反应条件下合成相区尺寸接近分子水平的新型有机-无机杂化材料.通过控制反应条件及选择适宜的反应物可制得性能范围极为宽广的材料.作为无机前驱体的一般是金属烷氧化物和某些金属盐类,通过无机前驱体的水解和缩合来形成无机网络.四乙氧基硅(TEOS)的水解和缩合既可以在酸催化进行,又可以在碱催化下进行,甚至还可以在中性条件下进行^[1],而且反应容易控制,因而成为最为普遍采用的无机前驱体.它在不同催化条件下的水解和缩合以及它与为数众多的有机聚合物所形成的杂化材料都有报道^[2].

而选用其它金属烷氧化物如钛酸正丁酯(TBT)作为无机前驱体却少得多.其主要原因是 TBT 的水解速度太快,从而较难得到透明的杂化材料.例如 TBT 的水解速度比四乙氧基硅快得多,从而在杂化材料的制备过程中容易形成不均相体系.目前,制备以二氧化钛为无机相的杂化材料见诸文献报道的方法主要有三种:最为常见的是利用有机酸或 β -二酮如乙酰乙酸乙酯等络合剂先与 TBT 作用,以降低其活泼性,然后再进行溶胶-凝胶过程制得杂化材料^[3];由于配体会影响所得到的杂化材料的透明性,Wang 和 Wilkes^[4]采用在金属烷氧化物中滴加用盐酸酸化过的醇与水的方法成功地避免了在 Sol-Gel 过程中出现沉淀的现象;第三种方法是先将有机聚合物与钛酸正乙酯(TET)或 TBT 按配料比配好的溶液,然后将所得溶液置于湿度恒定在 60% 的封闭体系中,通过这种极为缓慢的供水方式,提供水解所需的水量,从而达到控制 TET 或 TBT 的水解目的^[5].

* 1997-12-30 收稿,1998-02-15 修稿;国家自然科学基金(项目号:2967001 和 29710780)资助课题;

** 通讯联系人;*** 北京大学客座教授

本文采用先将 TBT 配成适宜浓度的 THF 浓液,然后在苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的存在下通过溶胶-凝胶过程制得杂化材料.为使所得材料均匀透明,利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷作为偶联剂打开苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物上顺丁烯二酸酐的方法使有机相接上三乙氧基硅基团^[6-9],与 TBT 一起水解缩合可制得两相以共价键结合的淡黄色透明的苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物/TiO₂ 杂化材料.

1 实验部分

1.1 原料来源

Ti(OC₂H₅)₄(TBT)为北京八九九四部队试剂厂产品,TBT 含量不少于 98%.

苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物(P(St-co-MAn))的顺丁烯二酸酐(MAn)含量为 12mol%,数均分子量为 1.1×10^5 ,分子量分布为 4.4,由上海石化院提供.

3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)为化学纯,辽宁省盖县化工厂产品,减压蒸馏纯化,收集 85℃/267Pa 馏分.

所用溶剂均经蒸馏处理.

1.2 杂化材料的制备

在 50mL 的烧杯中加入 2mL 苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的 THF 溶液(0.1g/mL),50μL APTES 以及 10mL THF,剧烈搅拌 1h,得溶液 A.在另一个锥形瓶中加入 5mL THF 和 0.1mL H₂O,搅拌 10min,然后小心加入 10mL TBT 的 THF 溶液(0.2g/mL).在室温下搅拌 1h 得溶液 B.将 B 倒入 A 混合后剧烈搅拌 1min,用封口膜封口,7 天后在膜上扎几个针孔,室温放置,使其缓慢挥发溶剂.1 个月后将置于真空烘箱中在 60℃ 下干燥 24h 可得到坚硬的淡黄色 P(St-co-MAn)/TiO₂ 杂化材料.

1.3 性能测试

溶胶分数的测量:将溶胶-凝胶法制得的杂化材料放在索式抽提器中用丙酮回流抽提 48h 后,置于真空烘箱中干燥至恒重.溶胶分数按下式计算:

$$\text{溶胶分数} = \frac{\text{抽提前材料重量} - \text{抽提后材料重量}}{\text{抽提前材料重量}} \times 100\%$$

FTIR 测试采用 Nicolet Magna-IR 750 傅利叶红外分析测试仪.样品与 KBr 粉末研细压制成膜进行测试.

样品透明度用 Shimadzu UV-250 紫外分光光度计测量,样品厚度为 1 ± 0.1 mm.

热失重测试采用 Shimadzu DT-30 热分析仪.在 N₂ 气氛下,温度由室温升至 700℃,升温速度为 20℃/min.由记录仪记录热分解曲线.

2 结果与讨论

2.1 偶联剂 APTES 对体系凝胶时间的影响

图 1 为偶联剂 APTES 的加入量对体系凝胶时间(凝胶时间是指投料后体系成胶冻不能流动所需时间)的影响.当 APTES 的加入量为 0 时,体系需 25min 才能形成凝胶.当其用量等于或大于共聚物中顺丁烯二酸酐摩尔数时,仅需 2min,体系即可凝胶.由此可看出偶联剂及其用量对凝胶时间的影响极为显著.这是因为顺丁烯二酸酐单元与 APTES

反应,打开了酸酐,使有机高分子以共价键的形式与二氧化钛无机网络联结起来,从而增加了体系网络点的密度,因而大大地降低了体系凝胶时间. APTES 的用量愈多时与顺丁烯二酸酐反应的愈多,有机相与无机相的联结越多,因而凝胶时间越短. 当 APTES 的用量等于或大于共聚物中顺丁烯二酸酐摩尔数时,体系中有有机高分子与无机网络间的联系不再增多,因而凝胶时间趋于恒定.

2.2 偶联剂 APTES 对杂化材料透明度的影响

观察材料外观发现,当体系中没有偶联剂 APTES 时,样品呈现不透明状态,这说明,体系中存在明显的宏观相分离,而含有偶联剂时,材料呈现出均匀透明的形态. 从图 2 可看出只要体系中存在偶联剂,所制得的杂化材料的透明度均达到或接近 80%. 因此偶联剂的加入可以有效地阻止宏观相分离,从而得到均匀透明的杂化材料.

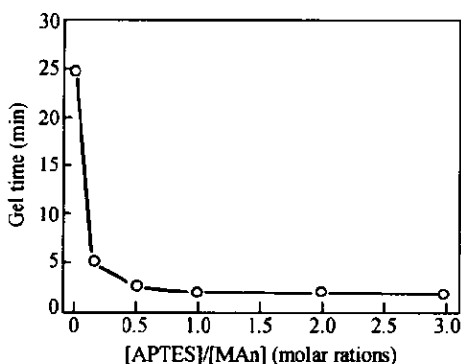


Fig. 1 The effect of APTES on the gel time of sol-gel system

$([\text{TiO}_2]/([\text{TiO}_2] + [\text{P}(\text{St-co-MAN})]) = 65\text{wt}\%)$

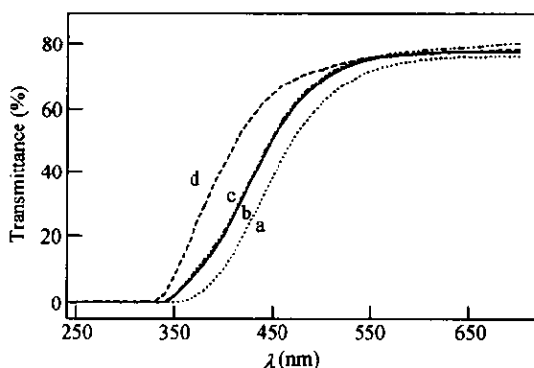


Fig. 2 The transmittance of $\text{P}(\text{St-co-MAN})/\text{TiO}_2$ hybrid materials

$[\text{APTES}]/[\text{MAN}] = 0.15, 0.50, 1.00$ and 2.00 (molar ratios) from a to d, respectively

$([\text{TiO}_2]/([\text{TiO}_2] + [\text{P}(\text{St-co-MAN})]) = 65\text{wt}\%)$

2.3 偶联剂 APTES 在制备 $\text{P}(\text{St-co-MAN})/\text{TiO}_2$ 杂化材料的作用

众所周知,良溶剂对样品的抽提可将样品中没有化学键交联的部分抽提出. $\text{P}(\text{St-co-MAN})/\text{TiO}_2$ 杂化材料经丙酮抽提后,所抽提掉的溶胶部分主要是没有以共价键同无机网络结合的共聚物. 从图 3 可以看出,当体系中含有偶联剂 APTES 时,所抽走的溶胶部分几乎等于杂化材料有机组分的含量. 这说明没有 APTES 时,材料两相间几乎没有化学键结合,而随着偶联剂 APTES 的用量的增加,抽走溶胶含量逐渐减少. 当用量达到共聚物中顺丁烯二酸酐摩尔数时,体系中溶胶含量减少缓慢. 因为没有抽提掉的有机部分与无机部分是以化学键结合存在的. 所以偶联剂的引入使得材料有机与无机相间以共价键结合. 而共价键的存在还可以通过样品的 FTIR 谱图的分析来证实.

图 4 为 $\text{P}(\text{St-co-MAN})$ 、 TiO_2 和 $\text{P}(\text{St-co-MAN})/\text{TiO}_2$ 杂化材料的 FTIR 谱图. 从图 4 可看出共聚物与杂化材料的 FTIR 谱图 b, c 均出现酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰 1850cm^{-1} 和 1790cm^{-1} , 以及苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰 1600cm^{-1} 、 1500cm^{-1} 、

1450cm^{-1} 和 700cm^{-1} 处的苯环折褶振动. 图 5 为图 4 的局部放大, 从图 5A 谱图 b 可以清楚地看出杂化材料在 1850cm^{-1} 与 1790cm^{-1} 处的酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰明显减弱, 而在 1730cm^{-1} 与 1701cm^{-1} 处出现两个中等强度的吸收峰, 前者是羧酸的羰基伸缩振动吸收峰, 后者为酰胺的羰基伸缩振动吸收峰. 这表明偶联剂 APTES 的氨基将共聚物上的顺丁烯二酸酐打开形成了羧酸与酰胺. 从图 5B 还可以看出杂化材料的谱图 b 在 920cm^{-1} 处有一较弱的吸收峰, 这是 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰[4], 可认为 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征吸收峰的出现是 TBT 上的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 或 $\text{Ti}-\text{OBu}$ 和 APTES 上的 $\text{Si}-\text{OH}$ 或 $\text{Si}-\text{OEt}$ 缩合形成的. 这说明了 APTES 上的三乙氧基硅基团与 TBT 一起水解缩合从而使得偶联剂接上了 TiO_2 无机网络.

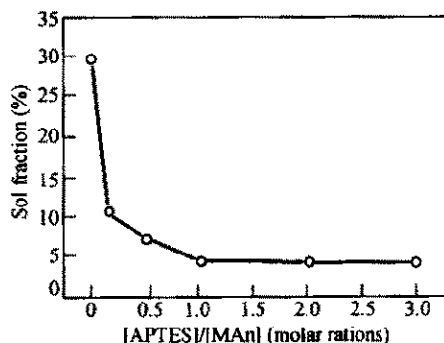


Fig. 3 The effect of APTES on the sol fraction of P(St-co-MAn)/ TiO_2 hybrid materials

($[\text{TiO}_2]/([\text{TiO}_2] + [\text{P(St-co-MAn)}]) = 65\text{wt}\%$)

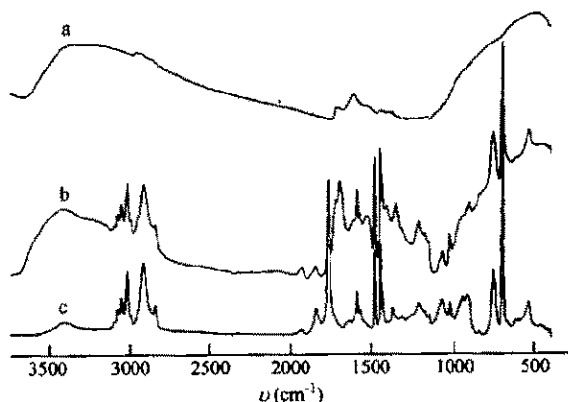


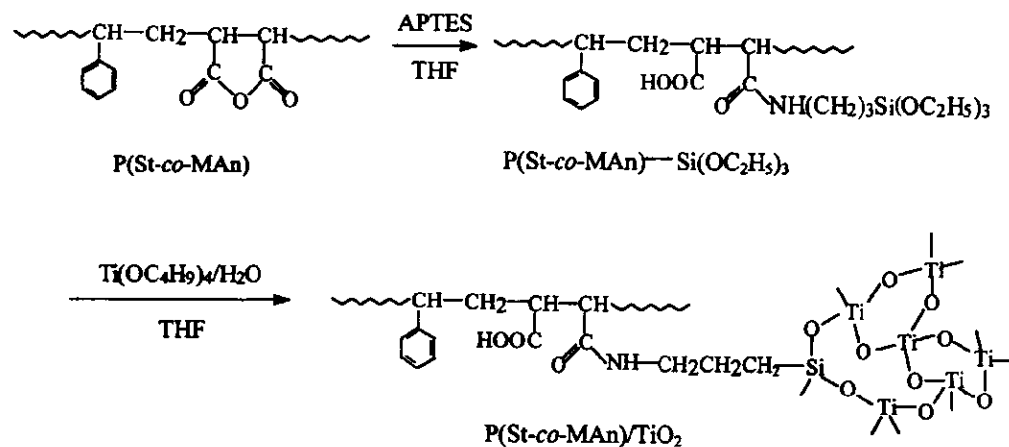
Fig. 4 Infrared spectra for TiO_2 , P(St-co-MAn) and the gel parts of P(St-co-MAn)/ TiO_2

a. TiO_2 b. P(St-co-MAn)/ TiO_2 ($[\text{TiO}_2]/([\text{TiO}_2] + [\text{P(St-co-MAn)}]) = 65\text{wt}\%$) c. P(St-co-MAn)

通过以上分析, 可认为苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物与偶联剂 APTES 通过氨基形成酰胺键得以联结, 再通过 APTES 的另一端的三乙氧基硅基团与 TiO_2 无机网络联结起来. 使得该杂化材料有机相与无机相通过共价键联结起来, 从而阻止了体系宏观的分相分离, 得到了透明的杂化材料. 整个反应过程可用式(1)来表示(见下页).

2.4 杂化材料的热失重

图 6 为 P(St-co-MAn)/ TiO_2 杂化材料的热失重曲线, 从图中可看出曲线存在明显的两个失重台阶. 第一个被认为是由于体系中没有反应的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 或 $\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9$ 或 $\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 之间在加热时继续缩合所生成的水和丁醇或乙醇开始挥发所形成的. 由于前驱体 TBT 用量增加时, 残余的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 或 $\text{Ti}-\text{OC}_4\text{H}_9$ 越多, 因此起始分解温度明显降低. 第二



Scheme 1

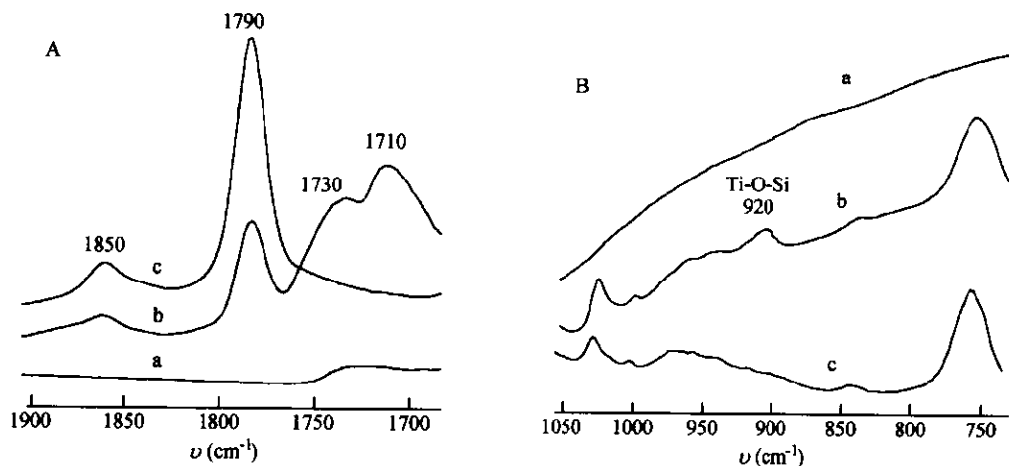
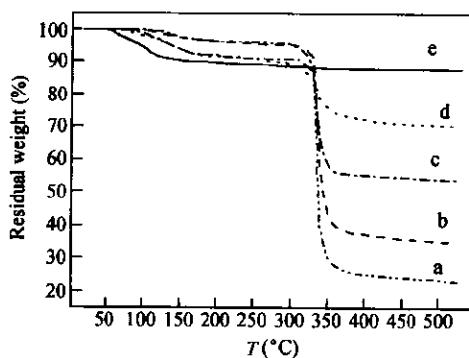


Fig.5 The magnified zones of figure 4

Fig.6 the TG curves of P(St-co-MAn)/TiO₂ hybrid materials

$[\text{TiO}_2]/([\text{TiO}_2] + [\text{P(St-co-MAn)}]) = 20, 33, 50, 65$ and 100 wt % from a to e, respectively

个则是材料中共聚物的分解失重而形成的. 从图 6 还可以看出随 TiO₂ 含量的增加, 最终的热失重减少.

REFERENCES

- 1 Hench L L, West J K. *Chem Rev*, 1990, 90:33~72
- 2 Novak B M. *Adv Mater*, 1993, 6:422~433
- 3 Judeinstein P, Sanchez C. *J Mater Chem*, 1996, 6(4):511~525
- 4 Wang B, Wilkes G L. *J Polym Sci, Part A:Polym Chem*, 1991, 29:905~909
- 5 Mauritz K A. *J Appl Polym Sci*, 1990, 40:1401~1420
- 6 Huang Z H, Qiu K Y, Wei Y. *J Polym Sci, Part A:Polym Chem*, 1997, 35:2403~2409
- 7 Zhou W, Dong J H, Qiu K Y, et al. *J Appl Polym Sci*, submitted
- 8 Zhou W, Dong J H, Qiu K Y, et al. *J Polym Sci, Part A:Polym Chem*, in press
- 9 Zhou W, Dong J H, Qiu K Y, et al. *Acta Polymerica Sinica*, accepted

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(STYRENE-*co*-MALEIC ANHYDRIDE)/TITANIA HYBRID MATERIALS BY THE IN SITU SOL-GEL PROCESS

ZHOU Wen, 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 Poly(styrene-*co*-maleic anhydride)/titania hybrid material has been successfully prepared from styrene-maleic anhydride copolymer and tetrabutyl titanate (TBT) in the presence of a coupling agent 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) by in situ sol-gel process. It was observed that the gel time of sol-gel solution was influenced by the amount of APTES, as well as the sol fraction of hybrid materials. The covalent bonds between organic and inorganic phases was introduced by the aminolysis reaction of amino group with maleic anhydride units of copolymer to form a copolymer bearing trimethoxysilyl groups, which undergo hydrolytic polycondensation with TBT. The presence of absorption band at 1850cm⁻¹, 1790cm⁻¹ and 920cm⁻¹ revealed the formation of carboxy and amide group as well as Si-O-Ti linkage in the resulting hybrid materials. The transmittances of resultant hybrids are about 80%. The thermogravimetry analysis (TGA) shows that the initial decomposition temperature of samples is affected by the content of TBT due to the condensation between residual Ti-OH and Ti-OBu of inorganic network.

Key words Sol-Gel, Hybrid material, Poly(styrene-*co*-maleic anhydride), Tetrabutyl titanate, 3-Aminopropyltriethoxysilane