

·研究简报·

甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅)丙酯-马来酸二丁基锡 共聚物/二氧化硅杂化材料的制备*

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, 100871 北京)

Wei Yen(危岩)***

(Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia, PA19104, USA)

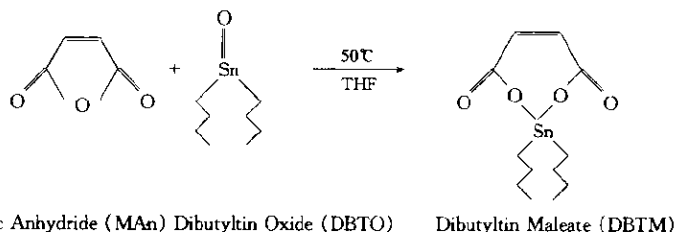
关键词 溶胶-凝胶, 四乙氧基硅, 杂化材料, 甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅)丙酯-马来酸二丁基锡共聚物

溶胶-凝胶(Sol-Gel)过程可在温和的反应条件合成分子水平共混的新型有机-无机杂化材料. 以各种常见的有机聚合物作为有机前驱体, 以不同的金属烷氧化物为无机前驱体. 合成的有机-无机杂化材料已有大量的文献报道^[1-9], 其中杂化材料中有机相与无机相间可以从没有化学结合到以氢键、共价键结合^[2].

含金属的有机聚合物在催化化学以及电子工业上具有重要意义, 而以含金属的有机聚合物作为有机相合成有机-无机杂化材料却报道较少. 本文以马来酸酐和二丁基氧化锡为原料, 按文献[10, 11]的方法合成马来酸二丁基锡单体, 再在 TEOS 存在下用 BPO 为引发剂同甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅)丙酯(MSMA)共聚, 用溶胶-凝胶法原位形成透明的 P (MSMA-co-DBTM)/SiO₂ 杂化材料.

1 马来酸二丁基锡的合成^[10, 11]

0.105 mol 的二丁基氧化锡与 0.1 mol 的马来酸酐在 15mL 四氢呋喃中, 50℃ 下搅拌反应 2h. 滤掉未反应的微量二丁基氧化锡后旋转蒸发掉溶剂可得粗产物, 用乙酸乙酯-石油醚(60~90℃)重结晶, 得到产率为 84% 熔点为 112~115℃ 的白色晶体. 红外光谱在 1720cm⁻¹ 处有与碳-碳双键共轭的羰基峰、1580cm⁻¹ 处有碳-碳双键、1285cm⁻¹、1085cm⁻¹ 处有 C-O 键的特征吸收峰. ¹H-NMR(δ, CDCl₃): 6.27(s, 2H, —HC=CH—), 1.80~1.27(m, 12H, —CH₂—), 0.99~0.82(T, 6H, —CH₃).



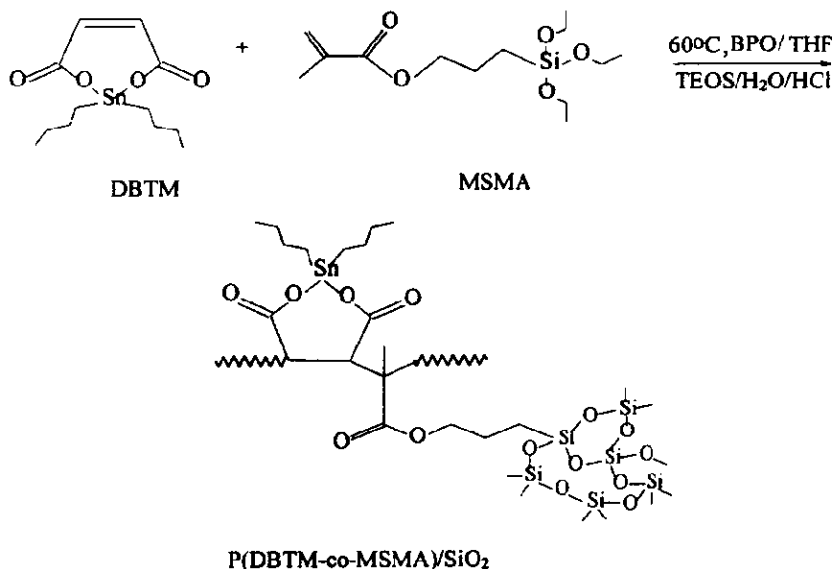
Scheme 1

* 1997-12-15 收稿, 1998-02-11 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 29674001 和 29710780);

** 通讯联系人; *** 北京大学客座教授

2 杂化材料的制备

在试管中加入 2mL THF、1mL TEOS、2mol/L 的 HCl 溶液 0.1 mL 以及 0.22 mL H_2O 。在 N_2 气保护下剧烈搅拌 2h 得到透明澄清溶液,然后在所得溶液中加入 1g DBTM (3mmol)、1.5mL MSMA(6mmol)和 12 mg BPO(单体总重的 0.5%),室温搅拌 1h 混合均匀后在 $65^\circ C$ 下封管聚合 10h,得到透明的固体,在 $60^\circ C$ 下真空干燥 24h 得到黄色透明块状固体。



Scheme 2

3 P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ 杂化材料的红外分析

图 1 为 P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ 杂化材料的 FTIR 谱图。 3500 cm^{-1} 处是在本实验条件下没有缩合完全的 Si-OH 的伸缩振动峰。 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰是 Si-O-Si 的特征吸收峰。 1720 cm^{-1} 为 DBTM 单元的 $C=O$ 吸收峰。

4 P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ 杂化材料的光学性能

图 2 是 P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ 杂化材料在 $300\sim 700\text{ nm}$ 范围内的透明度曲线(样品厚度为 $2\pm 0.1\text{ mm}$)。从图中可看出杂化材料的透明度在可见光范围内透明度达到 76%,与用溶胶-凝胶法制得的二氧化硅透明度极为接近。这说明,杂化材料中有机相与无机相间不存在宏观相分离。这是由于 DBTM 的双键与马来酸酐共聚合,形成有机共聚物相,而 DBTM 侧基上的三甲氧基硅与 TEOS 水解缩聚,能与形成的无机网络以共价键相连,从而防止宏观相分离。

5 P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ 杂化材料的热性能

图 3 为 P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ 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 Si-OH 或 $Si-OC_2H_5$ 之间在

加热时继续缩合所生成的水和乙醇开始挥发所形成的. 第二个则是材料中共聚物的分解失重而形成的.

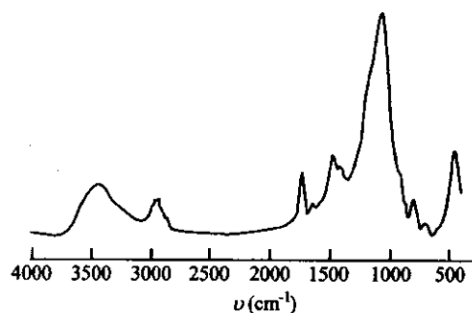


Fig. 1 The FTIR spectrum of P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ hybrid material

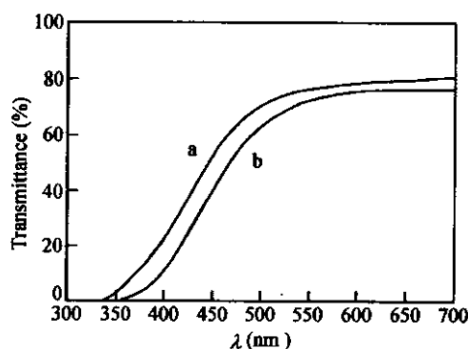


Fig. 2 The transmittance of P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ hybrid materials and SiO₂
a. SiO₂; b. P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂

6 P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ 杂化材料断面形态

图4为杂化材料断面的扫描电镜照片. 从此图看不出材料断面上有明显的无机粒

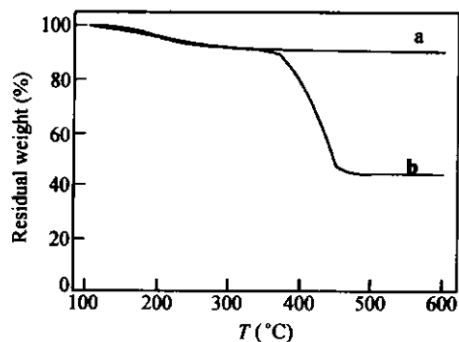


Fig. 3 The TGA curves of P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂ hybrid materials and SiO₂
a. SiO₂; b. P(MSMA-co-DBTM)/SiO₂

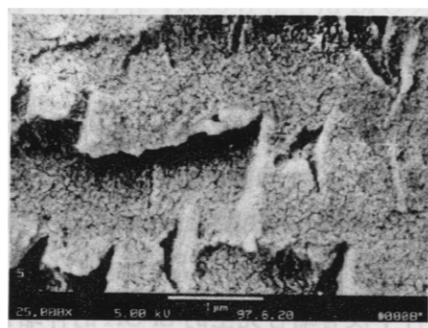


Fig. 4 The SEM photographs of the fracture surface of hybrid materials

子. 图中的微细粒子并不是无机粒子, 而是为了使样品能导电而喷上的金颗粒. 而这种喷上的金颗粒的大小为 20nm 左右, 因此可认为杂化材料中的无机粒子平均粒径小于 20nm. 因此本实验成功地制得了纳米级分散的含金属有机聚合物的杂化材料.

致谢 本工作得到李福绵教授有益的讨论与帮助, 特此表示感谢!

REFERENCES

- 1 Judeinstein P, Sanchez C. *J Mater Chem*, 1996, 6(4):511~525
- 2 Novak B M. *Adv Mater*, 1993, 6:422~433
- 3 Zhang Y H, Gong K C. *Polym Mater. Sci & Eng(Chinese)*, 1997, 13(4):14~18
- 4 Wei Y, Bakthavatchalam R, Yang D C, et al. *Polym Prepr*, 1991, 32(3):503~505
- 5 Huang Z H, Qiu K Y. *Polym Bull*, 1995, 35:607~613
- 6 Huang Z H, Qiu K Y, Wei Y. *J Polym Sci, Part A Polym Chem*, 1997, 35(12):2403~2409
- 7 Huang Z H, Qiu K Y, Dong J H, Wei Y. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66:853~860
- 8 Zhao Z D, Ou Y C, Gao Z M, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 1996, 2:228~233
- 9 Zhou W, Dong J H, Qiu K Y, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, in press
- 10 Liu Y Q, Jin G H, Li F M. *Acta Polymerica Sinica*, 1997, 2:227~229
- 11 Wu Y H, Yang M Y, Cheng H X. *Acta Polymerica Sinica*, 1992, 2:169~175

SYNTHESIS OF POLY(3-TRIMETHOXYSILYLPROPYL METHACRYLATE-co-DIBUTYLTIN MALEATE)/SILICA 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, PA19104, USA*)

Abstract Poly (3-trimethoxysilylpropyl methacrylate-co-dibutyltin maleate)/silica (P (MSMA-co-DBTM)/SiO₂) hybrid material has been successfully prepared from the free radical polymerization of MSMA and DBTM monomers in the presence of tetraethoxysilane (TEOS) by in situ sol-gel process. The results from scanning electron microscopy (SEM) revealed that the phase separation was located in the nanometer scale. The covalent bond between the organic and inorganic phases was introduced by the co-condensation of silanol groups of TEOS and MSMA, which was resulted from the hydrolysis of ethoxysilyl groups or methoxysilyl groups. The hybrid material exhibits optical transparency almost as good as silica gel. The thermalgravimetric analysis (TGA) showed that the two weight loss steps existed. The presence of the first steps was due to the further condensation of residual silanol groups on the inorganic network during the increase of temperature.

Key words Sol-Gel, Hybrid material, Tetraethoxysilane, Poly (3-trimethoxysilylpropyl methacrylate-co-dibutyltin maleate)