

3-氨丙基三乙氧基硅烷对溶胶-凝胶法苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物/SiO₂ 杂化材料的制备与性能的影响*

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, PA19104, USA)

摘 要 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/SiO₂ 杂化材料.通过 FTIR 分析等证实了材料有机相与无机相间是以共价键结合的.分析了材料热处理温度和分别用盐酸或氨水作催化剂时对材料溶胶分数的影响、偶联剂及其用量对溶胶-凝胶体系凝胶时间的影响、并研究了杂化材料中无机含量对材料折射率和 T_g 的影响.

关键词 溶胶-凝胶,杂化材料,苯乙烯顺丁烯二酸酐共聚物,四乙氧基硅,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.选择适宜的聚合物作为有机相,材料性能可从弹性体直至高模量塑料.用溶胶-凝胶方法这一新的路线合成的杂化材料包含具有不同于纯态的新的形态的有机、无机成份,这种材料的相分离程度虽然不同,但是相区尺寸均在纳米区域内,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^[1].

在两相间引入共价键的有效方法是三烷氧基硅引入高分子,通过这一基团与四烷氧基硅一起水解缩合从而将有机与无机相以共价键联接起来.引入三烷氧基硅基团的方法有三种,第一种是通过末端双键的铂催化硅氢化反应引入的^[2];第二种方法是采用同含三烷氧基硅基团的单体共聚的方法;例如通过 MMA 和甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅)丙酯(MSMA)的共聚物提供有机相制备 PMMA/SiO₂^[3,4],第三种方法是使高分子接上含有三烷氧基硅基的偶联剂,然后使之与金属烷氧化物反应.例如:含端基三乙氧基硅的聚四氢呋喃(PTMO)也有报道^[5].另外还有在 EPDM/TiO₂, SEBS/TiO₂ 的制备过程中也用了偶联剂^[6,7].

文献[8]报道用 3-缩水甘油丙基醚三甲氧基硅烷作为偶联剂由单体的共聚合制得两相以共价键结合的苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物杂化材料.本论文采用(APTES)作为偶联

* 1997-11-15 收稿, 1998-02-11 修稿;国家自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人; *** 北京大学客座教授

剂打开苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物中顺丁烯二酸酐单元的方法使有机相接上三乙氧基硅基团,然后在四乙氧基硅(TEOS)的存在下用盐酸或氨水作催化剂一起水解缩合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杂化材料.并研究了偶联剂对杂化材料性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料来源

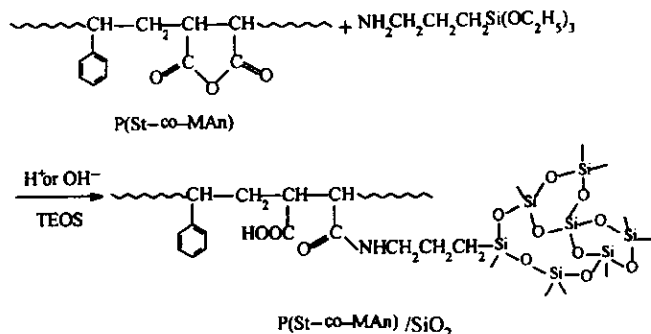
Si(OC₂H₅)₄(TEOS): Union Chimique Belge, S. A., Belgium

苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物:顺丁烯二酸酐含量为 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:化学纯, 辽宁省盖县化工厂产品, 在 85℃/266Pa 时重蒸.
所用溶剂均经蒸馏处理.

1.2 杂化材料的制备

在 50mL 的烧杯中加入计量的苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的 THF 溶液和 APTES, 在 N₂ 保护下剧烈搅拌 1h, 然后在所得溶液中加入计量的 TEOS、H₂O、5mol/L 的 NH₃ 溶液或 2mol/L 的 HCl 溶液, 在室温下剧烈搅拌 2h 后将烧杯用封口膜封口, 7 天后在膜上扎几个针孔, 室温放置, 使其缓慢挥发溶剂. 1 个月后将其置于真空烘箱中在 60℃ 下干燥 24h 可得到坚硬的淡黄色 P(St-co-MAn)/SiO₂ 杂化材料. 反应式如下:



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, 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.

折射率用 Abbe 折射仪测试.

DSC 测试采用 Shimadzu DSC-50 热分析仪, 在 N₂ 气氛下温度由室温升至 300℃, 升温速度为 20℃/min.

2 结果与讨论

2.1 偶联剂 APTES 及其用量对材料性能的影响

2.1.1 偶联剂 APTES 对体系凝胶时间的影响 表 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 102d 才能形成凝胶. 从此还可看出偶联剂的用量对凝胶时间的影响极为显著, 当 APTES 的用量与共聚物中顺丁烯二酸酐摩尔数相等时, 仅需 5min, 体系即可凝固. 这是因为顺丁烯二酸酐单元与 APTES 反应, 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, 从而很快形成凝胶. 观察材料形态发现, 当体系中没有偶联剂时, 可以清楚地看到体系呈明显的两相, 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. 当偶联剂用量与共聚物的顺丁烯二酸酐摩尔数相等时, 其透明度可达到 80%^[9]. 因而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.

Table 1 Effect of molar ratios of APTES over maleic anhydride on gel time of P(St-co-MAn)/SiO₂ hybrid materials derived from the NH₃-catalyzed sol-gel reactions of TEOS with P(St-co-MAn)

Sample code	Molar ratios of APTES over maleic anhydride unit of copolymer	Gel time (h)	Appearance
K10	0.0	2448	Opaque
K11	0.1	504	Transparent
K12	0.2	288	Transparent
K13	0.3	12	Transparent
K14	0.4	1.5	Transparent
K15	0.5	0.5	Transparent
K16	1.0	0.09	Transparent

* The silica content of P(St-co-MAn)/silica is 50 %

2.1.2 偶联剂 APTES 在制备 P(St-co-MAn)/SiO₂ 杂化材料过程中的作用 图 1 为 P(St-co-MAn)、SiO₂ 和 P(St-co-MAn)/SiO₂ 杂化材料的 FTIR 谱图. 其中 b、c 分别为 K10 以及 K16 经抽提后的凝胶部分. 从谱图中可以看出, 共聚物与杂化材料(K16)均出现酸酐的 C=O 伸缩振动吸收峰 1790cm⁻¹和 1850cm⁻¹, 以及苯环上 C=C 的伸缩振动峰 1450cm⁻¹、1500cm⁻¹、1600cm⁻¹和 700cm⁻¹处的苯环折褶振动. 所不同的是杂化材料(K16) 1790cm⁻¹与 1850cm⁻¹处的酸酐的 C=O 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, 这可从图 2 清楚地看出来, 前者为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. 因而证实了偶联剂 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. 而 TEOS 与 APTES 的三乙氧基硅基团经水解缩合形成无机网络, 因而苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物与无机网络间通过酰胺键得以联结. 而 c 杂化材料(K10)凝胶部分 FTIR 谱图则与 d 的谱图极其相似, 这说明, 由于没有偶联剂 APTES, 在用丙酮抽提过程中, 绝大多数共聚物被抽走.

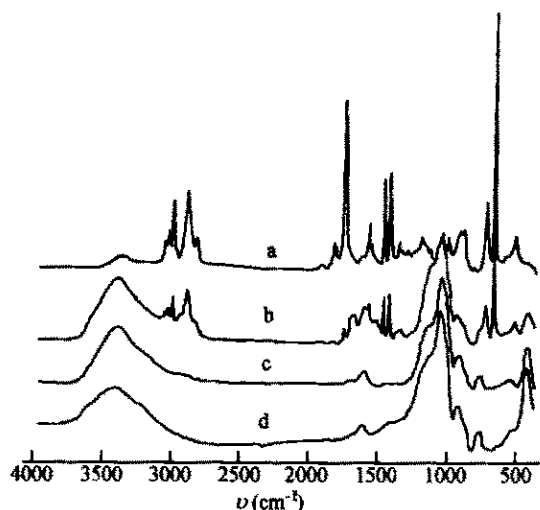


Fig. 1 Infrared spectra for SiO₂, P(St-co-MAn) and the gel parts of K10, K16
a. P(St-co-MAn); b. the gel part of P(St-co-MAn)/SiO₂ (K16);
c. the gel part of P(St-co-MAn)/SiO₂ (K10); d. the pure silica gel(SiO₂)

2.2 杂化材料的热处理温度对体系溶胶分数的影响

图 3 是杂化材料的溶胶分数随材料热处理温度的变化情况. 从图 3 可看出溶胶分数

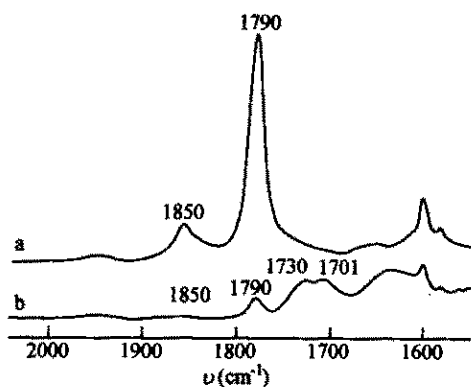


Fig. 2 Magnified region of Fig. 1

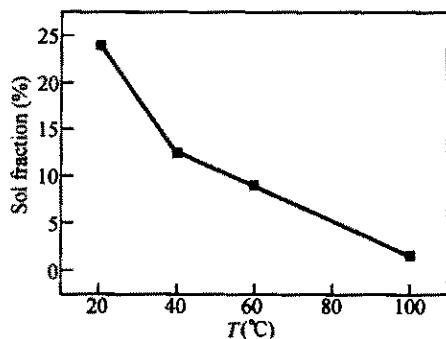


Fig. 3 Effect of heat-treatment temperature on sol fraction of hybrid K16

随热处理温度升高而降低. 这表明当溶剂及乙醇挥发后, 网络存在一个致密调节过程. 这一过程是随着热处理温度升高而逐渐完善的, 样品外观从易碎的状态直至坚硬的状态, 而且颜色也从无色透明至淡黄色透明体, 且随热处理温度升高逐渐加深.

2.3 催化剂的用量对杂化材料溶胶分数的影响

TEOS 的水解与缩聚步骤可在酸、碱或中性条件下进行. 所采用的催化条件对形成的无机网络结构有很大的影响. 由于不同的催化条件, 水解与缩合相对速率的差别, 没有缩合及部分缩合的中间体硅酸的反应性的不同, 导致了硅网络结构的极大的差别. 在碱催化 TEOS

的水解及综合条件下, 缩合比水解快, 最终形成浓的胶体粒子. 然而在低 pH 时这一速率差别刚好倒过来, 缩合速率比水解速率慢, 结果形成高度分枝、低交联度的结构^[10].

从图 4a 可以看出随着盐酸用量的增加, 溶胶分数呈现出先下降而后上升的趋势, 而图 4b 则显示体系用氨水催化时, 随着氨水用量的增加, 溶胶分数下降, 用量到一定量溶胶分数随着氨水用量的增加几乎不变. 这是因为盐酸在体系中的作用有二: 除作水解催化剂外, 过多的盐酸会打开酸酐基形成羧酸, 减少了酸酐基的数量, 从而减少了交联点的数目, 因而降低了有机相与无机相的联结, 提高了材料的溶胶分数.

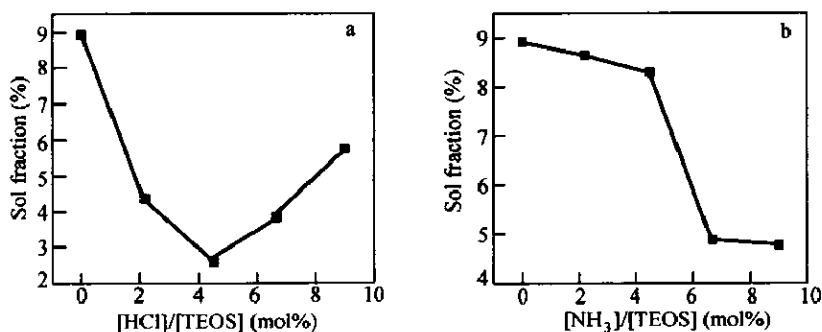


Fig. 4 Effect of Catalysts on sol fraction of hybrid materials

$[\text{TEOS}]/[\text{TEOS} + \text{P}(\text{St-co-MAn})] = 50\text{wt}\%$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] = 4$ molar ratios,

$[\text{Catalyst}]/[\text{TEOS}] = 0.10$ molar ratio, $[\text{APTES}]/[\text{MAn}] = 100\text{mol}\%$

a. Catalyst is HCl;

b. Catalyst is NH₃

2.4 SiO₂ 含量对 P(St-co-MAn)/SiO₂ 杂化材料性能的影响

2.4.1 SiO₂ 含量对杂化材料中有机相玻璃化转变温度的影响 图 5 是 P(St-co-MAn)/SiO₂ 杂化材料的 DSC 曲线. 从图中可看出 P(St-co-MAn) 的 T_g 为 119°C, 随着材料中无机成份的增加, 这一转变温度渐渐升高, 且越来越不明显, SiO₂ 含量在 67% 时已经很难看出有机相的玻璃化转变温度, e 是 SiO₂ 含量为 100% 时的 DSC 曲线, 从 e 可以看出 100°C

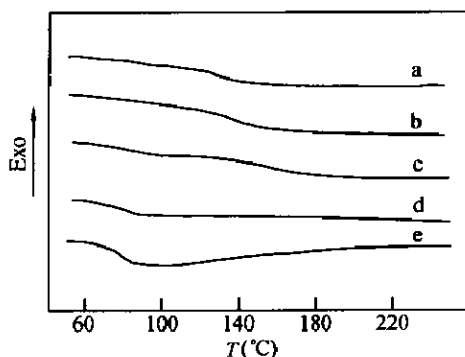


Fig. 5 DSC curves of P(St-co-MAn)/SiO₂ hybrid materials

The silica content of P(St-co-MAn)/SiO₂ are 0, 10, 50,

67, 100wt% from a to e, respectively, $[\text{NH}_3]/[\text{TEOS}]$

$= 0.10$ molar ratio, $[\text{APTES}]/[\text{MAn}] = 100\text{mol}\%$

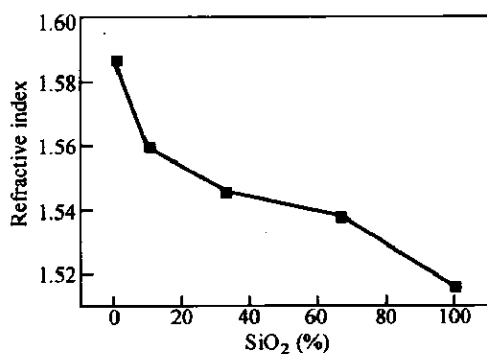


Fig. 6 Effect of amount of SiO₂ on refractive index of hybrid materials

时有一个放热峰,这是材料中没有反应完全的 Si-OH 之间或 Si-OH 与 Si-OC₂H₅ 之间在加热时继续缩合,从而使得其 DSC 曲线出现放热峰。

2.4.2 SiO₂ 含量对杂化材料折射率的影响 图 6 为 P(St-co-MAn)/SiO₂ 杂化材料的折射率与材料中 SiO₂ 含量的关系。从该图可以看出当材料有机相含量较大时,材料折射率接近 P(St-co-MAn),反之,无机相含量较大时,其折射率接近 SiO₂,但是材料折射率与两相间并不存在简单的线性加合关系。

REFERENCES

- 1 Judeinstein P, Sanchez C. *J Mater Chem*, 1996, 6(4): 511 ~ 525
- 2 Mark J E, Sun C C. *Polym Bull*, 1987, 18: 259 ~ 264
- 3 Wei Y, Bakthavatchalam R, Yang D C. et al. *Polym Prepr*, 1991, 32(3): 503 ~ 505
- 4 Huang Z H, Qiu K Y. *Polym Bull*, 1995, 35: 607 ~ 613
- 5 Huang H H, Wilks J L, Carlson J G. *Polymer*, 1987, 30: 2001 ~ 2012
- 6 Huang Z H, Qiu K Y, Dong J H. *J Polym Sci, Part A. Polym Chem*, 1997, 35(12): 2403 ~ 2409
- 7 Huang Z H, Qiu K Y, Dong J H. et al. *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*, 1998, 36: 1607 ~ 1613
- 10 Novak B M. *Adv Mater*, 1993, 6: 422 ~ 433

EFFECT OF 3-AMINOPROPYLTRIETHOXY-SILANE ON PROPERTIES OF POLY(STYRENE-co-MALEIC ANHYDRIDE)/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(styrene-co-maleic anhydride)/silica hybrid material has been successfully prepared from styrene-maleic anhydride copolymer and tetraethoxysilane (TEOS) 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 dramatically influenced by the amount of APTES. The sol-gel time decrease with the increasing of APTES. 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 TEOS. The amount of catalysis, HCl or NH₃, as well as the ageing temperature of samples, heavily affect the sol fraction of samples. The differential scanning calorimetry(DSC) showed that glass transition temperature of hybrid materials increases with increasing of SiO₂ composition.

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