

溶胶-凝胶法合成聚(甲基丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸环氧丙酯)/SiO₂ 杂化聚合物材料*

马洪洋 王静媛** 于晓强 汤 钧 汤心颐

(吉林大学化学系 长春市 130023)

摘 要 通过溶胶-凝胶过程合成了一系列存在相间偶联键的杂化聚合物材料. IR 分析证实了在无机组份与有机组份间存在碳氮键,其特征吸收峰在 1250cm^{-1} . DSC 的测试结果则表明无机组份含量的增加提高了材料的 T_g 值,从而提高了杂化材料的使用温度. 利用小角 X-ray 散射(SAXS)和电镜(TEM)分析了不同无机组份、不同酸度下体系的形态结构,结果表明当无机组份与有机组份的摩尔比为 1:1 且体系的酸度适当时相容性最好.

关键词 溶胶-凝胶过程,杂化聚合物材料,聚(甲基丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸环氧丙酯), γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)

通过溶胶-凝胶过程来制备无机网络在近三十年来成为一个积极的研究领域^[1],利用该方法可以获得无机陶瓷、玻璃等常温常压下难以制备的复合材料. 一般地说,在无机材料中引入有机组份可以提高其韧性,反之,则可以提高有机材料的强度及耐温性能^[2]. 鉴于多数有机/无机杂化材料相分离比较大,影响了其形态及性能,而相间偶联键的生成则可以有效地抑制相分离^[3,4],这种双组分体系既能表现出一些无机网络的特性,又能表现出一些有机物种的特性,最终产品的高纯度以及一系列优异的性能引起了人们广泛的兴趣.

本文通过有机链中的环氧基与无机组份的氨基之间的键合,将有机组份与无机组份充分地结合起来,然后再通过水解、酸化等过程,最终得到有效地抑制了相分离的有机/无机杂化材料. 这种材料的热性能和形态特征被测试和讨论.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸乙酯(EMA),CP,上海化学试剂公司;甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA),经蒸馏处理;乙酸乙酯,AR,北京化工厂;过氧化苯甲酰(BPO),AR,北京化工厂; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),AR,南京曙光化工厂.

1.2 样品的合成

在三颈瓶中加入 EMA/GMA 摩尔比为 4:1

的单体,而后加入一定量的乙酸乙酯作为溶剂,再加入 0.2% 的 BPO 作为引发剂. 加热搅拌至乙酸乙酯回流(83°C),反应 5~6h 得共聚物.

取一定量的该共聚物,加入计算量的 APTES,加热搅拌至体系内产生气泡,然后停止加热,反应 2h 后,加入 HF 和蒸馏水于反应体系中,剧烈搅拌片刻,得杂化材料. 将其取出置于真空烘箱内(约 60°C)干燥 2 天,反应物的投料比及产物的外观形态被列在表 1 中.

Table 1 Preparation of P(EMA-GMA)/SiO₂ hybrid polymer materials^a

Sample	APTES/copolymer	HF content (vol %)	Product description ^b
1 [*]	1.2:1	1.5	U
2 [*]	1:1	1.5	T
3 [*]	0.8:1	1.5	S
4 [*]	0.6:1	1.5	U
5 [*]	0.2:1	1.5	U
6 [*]	1:1	0.75	S
7 [*]	1:1	3.0	S

^a Sample 1^{*}, 2^{*}, 3^{*}, 4^{*}, 5^{*} with different molar ratio of APTES and copolymer were prepared. The quantity of HF (catalyst) in samples 6^{*} and 7^{*} were changed.

^b U: untransparent; T: transparent; S: semi-transparent

1.3 性能测试

IR: Nicolet Magna-IR750 Fourier 红外分析仪

试仪.样品与 KBr 粉末研细压制成膜进行测试.

DSC:上海天平仪器厂.升温速度为 10℃ / min,温度范围为 0~200℃.

TME:Philips EM-400-ST 透射电子显微镜.

样品研细后分散于乙醇中进行测试.

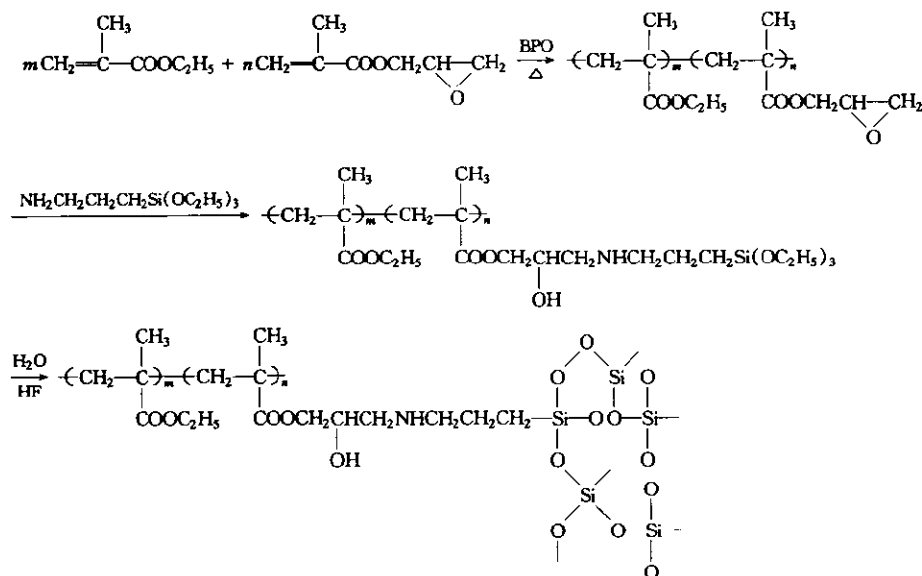
小角 X-ray:Philips PW1170 X-ray generator.

射线靶为 Cr 靶,α 射线的波长为 0.22896nm.

2 结果与讨论

本文主要通过以下反应制得无机-有机杂化

材料:



2.1 杂化材料的结构表征

共聚物与溶入其中的 APTES 可通过形成 C—N 键而相互结合.而后在酸催化下,APTES 的硅氧烷端能够通过水解作用自身缩合成 Si—O—Si 网络.从而实现无机相与有机相的相互贯穿.图 1 是 P(EMA-GMA)和 APTES 及杂化材料 2[#] 的 IR 谱图.

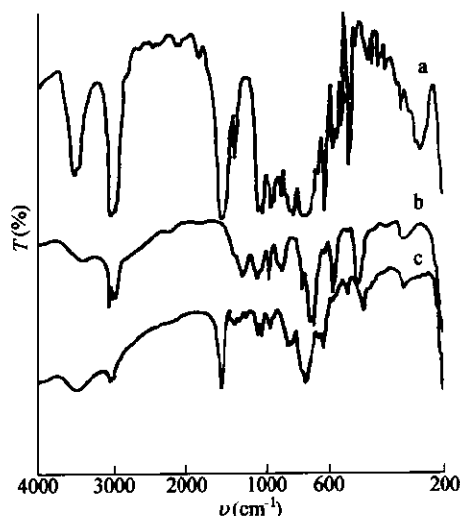


Fig.1 FTIR spectra of P(EMA-GMA) (a), APTES (b) and sample 2[#] (c)

从图中可以看出,在 a 中环氧键的吸收峰位置在 915cm⁻¹处,而在 c 中该峰消失,同时在 1250cm⁻¹处生成新的吸收峰.该峰归属为 C—N 键的吸收峰.这表明 APTES 中的 —NH₂ 进攻共聚物中的环氧键,发生开环反应而生成 C—N 键.在 c 中,在 1000~1150cm⁻¹ 范围内出现强吸收峰,归属为 Si—O—C 和 Si—O—Si 的吸收峰.进一步观察发现,在 b 中的 Si—O—C 峰位在 c 中向高频位移,这可能是由于无机网络的形成影响的缘故.图 1c 中 1720cm⁻¹ 处的强吸收峰应为羰基吸收峰.

另外,2[#] 样品的 DSC 测试结果显示该样品仅有一个 T_g 值,这也表明无机组份与有机组份的充分键合.

由上述表征可以推断,溶胶-凝胶过程是按照预想的方式进行的.由于无机网络与有机高分子链之间以化学键相结合,而后实现彼此间的互穿,因而有效地阻止了两相间的相分离,且使杂化材料兼具无机材料和有机材料的双重性质.

2.2 杂化材料的热行为

为了研究材料的热行为的变化规律,进行了 DSC 测试,结果如图 2 所示.

从图 2 得知,每个样仅有一个 T_g 值,很显

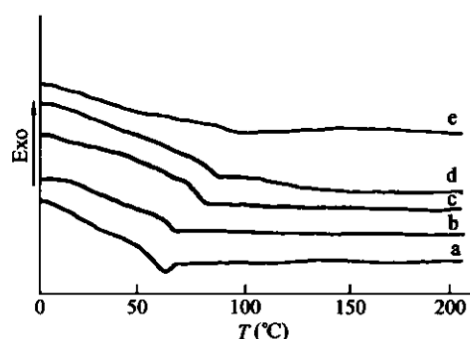


Fig. 2 DSC curves of hybrid materials

a) Copolymer; b) 5[#]; c) 4[#]; d) 3[#]; e) 2[#]

然,无机组份的引入并未引起明显的相分离,也即说明无机组份与有机组份之间具有较好的相容性。

另外,随着无机组份量的增加,样品的 T_g 值逐渐增高,表明无机 SiO_2 网络的存在对高分子链的运动起到制约作用。而且随着无机网络的增加和交联度的增大,分子链的运动受到的限制也随之增大,直至最后 T_g 消失。

2.3 杂化材料体系的形态结构与相容性

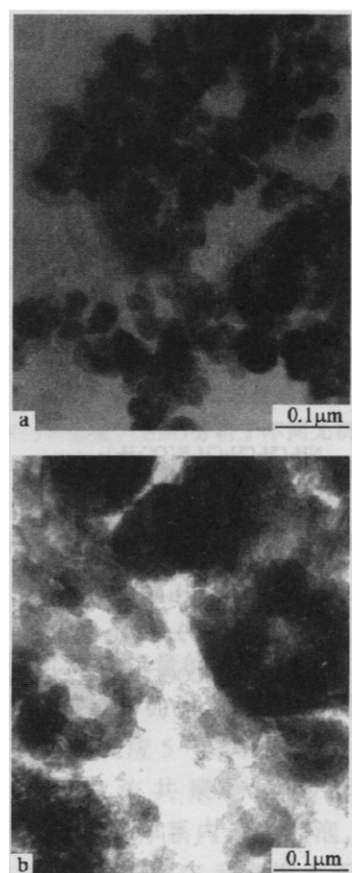
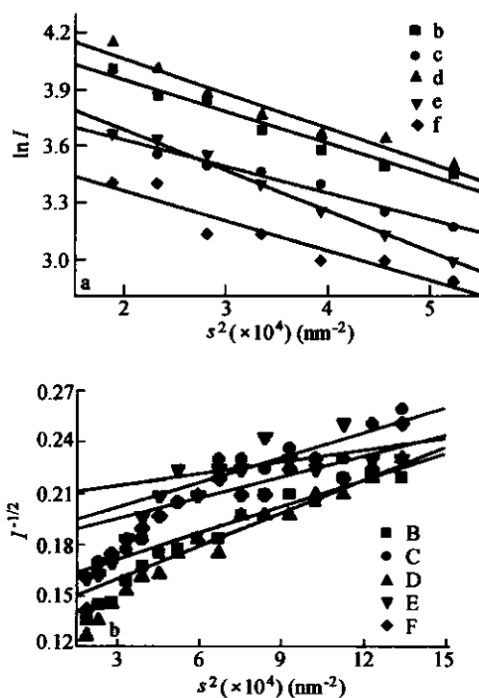
为了研究无机 SiO_2 网络与有机高聚物之间的微观分布情况及相间偶联键对其的影响,采用 TEM 测试,电镜照片如图 3 所示。

由图 3a 可以看出,无机组份呈现大小均一的颗粒状,且分散性较好。表明当 APTES 与共聚物投料比(摩尔比)为 1:1 时,由于所形成的 C—N 键将两组份紧密地结合在一起,因而能够实现无机与有机组份的充分贯穿,形成双相均一体系,在宏观上显示为光学透明性和无明显的相分离。与图 3a 相对比,图 3b 则由于 APTES 含量的减小,则有机相为连续相,而仅有少量的、分布不均匀的 SiO_2 粒子分布于其中。在宏观上显示出光学不透明和有一定的相分离。

在杂化聚合物中,试样内部存在纳米尺寸的密度不均匀区。而纳米尺寸的微粒子和微孔洞或任意形式的电子密度起伏,是产生小角 X-ray 散射的必要条件^[5]。在本文中对 1[#], 2[#], 3[#], 6[#], 7[#] 样品进行小角 X-ray 散射测试。

对于一相分散于另一相的两相系统来说,散射强度符合 Debye 和 Guinier 方程^[6,7],由此得出小角 X-ray 的 Guinier 图和 Debye 图如图 4 所示。

图 4a 反映的是 $\ln I - s^2$ 的关系。如果体系是球形粒子的单散系,则 $\ln I - s^2$ 作图在相当大的角度

Fig. 3 TEM micrographs of samples 2[#] and 3[#]Fig. 4 Guinier plots of $\ln I$ versus s^2 (a) and Debye plots of $I^{-1/2}$ versus s^2 (b) for samples (B) 1[#]; (C) 2[#]; (D) 3[#]; (E) 6[#]; (F) 7[#]

范围内都呈直线,但如果粒子的形状偏离球形越远或由于粒子的多分散性的影响,这种作图呈直线的区域就会越小,除在零角附近的一个小角范围内呈直线外,随角度的增大,散射曲线很快偏离直线,呈现曲率.对于本文中体系,从 TEM 照片可见,无机组份是以粒子形式分散在有机相中,因此,样品线对直线的偏离取决于粒子的多分散性.图中三条直线偏离程度均较小,说明粒子在有机相中分布较均匀,其中 2[#] 样品分散性更好.

Debye 图反映的是 $I^{-1/2}$ 与 s^2 的关系.当 s^2 在 $1 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 范围内时,散射强度和散射矢量满足 Guinier 近似律,而当 s^2 在 $6 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 范围内时,散射强度和散射矢量满足 Debye 近似律,即 Debye 近似律适合于较大的角度范围,由图中可知,样品线对直线有较小的偏离.利用 Debye 图和 Guinier 图可以计算反映样品微观状态的一系列参数,计算结果如表 2 所示.

Table 2 Phase dimensions of hybrid polymer materials

Sample	Inorganic content (wt %)	Correlation distance (nm)		Specific interfacial area $S_{sp}(\text{m}^{-1})$	Transverse length (nm)	
		a_1	a_2		l_i	l_o
1 [#]	0.40	2.88	23.08	33.34	5.00	7.20
2 [#]	0.36	2.55	20.93	36.12	3.99	7.09
3 [#]	0.31	3.40	24.10	25.15	4.93	10.98
6 [#]	0.36	2.85	23.94	32.32	4.46	7.92
7 [#]	0.36	2.78	22.42	33.06	4.36	7.74

其中, a_1 代表短程相关长度和表征粒子内径 (Intraparticle distance), a_2 代表相关长度且表征粒子间距离 (Interparticle distance), S_{sp} 代表相间比内表面积,并且由 a_1 和相体积分数决定. l_i 代表无机相的横向长度 (Transverse length),并且由 a_1 和有机相的体积分数决定, l_o 代表有机相的横向长度,并且由 a_1 和无机相的体积分数决定.

从表中可以看出,相区尺寸是由短程相关长度 a_1 和相关长度 a_2 测定的.根据 SAXS 数据计算, a_2 远远大于 a_1 ,且对每个样品来说,基本上是恒定不变的,表明粒子分布是比较均匀的.其中, 2[#] 样品的 a_1 和 a_2 的数值均小于其它样品,

说明其分散性较好,这一点从电镜照片上可以得到直接的证明. a_1 的数值与电镜照片上的粒子尺寸在同一数量级 (1.0nm) 上.对比 1[#], 2[#] 和 3[#] 样品的 S_{sp} 数据,我们发现 2[#] 样品的 S_{sp} 呈一极大值,表明该样品的无机与有机成份相互贯穿程度较好,TEM 分析也表明其形态为双相均一体,且在宏观上呈光学透明性,这说明体系的相容性好.对于 l_i 和 l_o 的数据,其变化规律符合理论的预测.另外,对于 6[#], 2[#] 和 7[#] 样品,催化剂 HF 的用量对于样品的形态结构也有一定的影响.对于本文的体系则表现为有一个最佳用量为 1.5% (vol %),在此条件下,材料表现出较好的相容性.

SAXS 技术的研究表明它能在溶胶-凝胶杂化材料的形态,比如短程相关长度、横向区域长度、相间尺寸等方面提供有价值的信息.因此,与其它的表征方法如 TEM 一起提供了一种强有力的分析方法.

2.4 杂化材料的透明性

由表一给出的样品的外观形态可知,通过控制反应条件(如投料比等),可以获得光学透明的材料.当 APTES 的含量逐渐减小时,由于共聚物相对过量,体系的相容性逐渐降低,造成样品的透明性也依次降低.这是因为在折光指数不同的多元体系中,大的相区尺寸将导致在体系中产生光散射.仅当 APTES/共聚物为 1:1 (摩尔比) 时,可得到光学透明材料,说明在此条件下,无机组份占有机组份充分键合,体系为双相均一体.

通过以上的表征与分析,我们认识到有机-无机杂化材料有着特殊的性能,即兼有有机高分子和无机 SiO₂ 材料的双重性质.通过 IR 表征证实了其合成的可行性,DSC 测试表明杂化材料能够改进原有的材料的使用温度范围,而 TEM 和 SAXS 测试的结合,则提供了无机与有机材料能够实现有机结合的最有力的证据.其中 SAXS 给出了粒子形状、相区尺寸和组份间相互结合程度的统计信息,而 TEM 则能够给出样品的直观形态.测试表明,仅当无机组份与有机组份充分键合 (APTES/共聚物摩尔比为 1:1) 时,所得材料的性能最佳,内比表面积最大.所有这些研究结果都向人们展示了有机-无机杂化材料的优越性能和潜在的应用前景.

REFERENCES

- 1 Huang Zhihua(黄智华), Qiu Kunyuan(丘坤元). University Chemistry(大学化学), 1995, 10(5): 1~6
- 2 Huang Zhihua(黄智华), Qiu Kunyuan(丘坤元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, 4: 434~438
- 3 Zhihua Huang, Kunyuan Qiu, Yen Wei. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35: 2403~2409
- 4 Hedrick J L, Cha H J, Miller R D. Macromolecules, 1997, 30: 8512~8515
- 5 Meng Zhaofu(孟昭富). Theory and Application of Small Angle X-ray Scatter(小角 X-射线散射理论及应用). Changchun(长春): Jilin Science and Technology Publishing House(吉林科学技术出版社), 1985. 1~35
- 6 An J H, Fernandez A M, Sperling L H. Macromolecules, 1987, 20: 191
- 7 Tan S S, Zhang D H, Zhou E L. Polym Int, 1997, 42: 90

P(EMA-GMA)/SiO₂ HYBRIC POLYMERIC MATERIALS PREPARED BY THE SOL-GEL PROCESS

MA Hongyang, WANG Jingyuan, YU Xiaoqiang, TANG Jun, TANG Xinyi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract A series of P(EMA-GMA)/SiO₂ hybrid polymeric materials, in which there are chemical bonds between the organic component and the inorganic component, were prepared by the sol-gel process. The structure of the materials was measured by IR. It shows that C—N bonds were formed between the organic and inorganic components according to the appearance of the absorption peak at 1250cm⁻¹ in the spectra of the product and never in those of the reacting substance. The effect of the inorganic content on the thermal behavior of materials was investigated by DSC. The results demonstrate that the values of T_g and feasible temperature increased with increasing of the inorganic component. In the same time, each sample displays a single value of T_g , it may be attributed to the little phase separation in the materials. The morphology of hybrid polymeric materials was determined by means of TEM and SAXS. From theoretical calculation of parameters a_1 , a_2 , S_{sp} , l_i and l_o with the Guinier and the Debye equations and TEM analysis, the regulation effect of the inorganic content and acid content on the compatibility of the two components was concluded. The results show that the material possesses a wonderful compatibility when the molar ratio of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and copolymer is 1:1 and the acid content is 1.5% (Vol%). The relationship between the transparency of the hybrid materials and the reaction conditions was also discussed.

Key words Sol-gel process, Hybrid polymeric materials, P(EMA-GMA), APTES