

聚乙烯醇缩丁醛/氧化铝杂化高分子材料的研究*

彭 平 李效东 袁桂芳 曹 峰 余文奇 廖 杰

(国防科学技术大学 国防科技重点实验室 长沙 410073)

摘 要 由异丙醇铝与乙酰丙酮反应制备铝-乙酰丙酮螯合物,由此通过控制水解制备 Al_2O_3 溶胶.该溶胶与聚乙烯醇缩丁醛分子上残存的羟基发生交联生成有机-无机溶胶(OIS).OIS经成型和干燥后即可方便地形成耐溶剂性的有机-无机杂化高分子材料,如透明薄膜和高弹纤维.将 OIS 涂覆在碳纤维束丝上,热处理无机化后,可得到非常均匀致密的无定形氧化铝-碳涂层.该涂层可明显提高碳纤维的耐高温氧化性和表面特性.

关键词 溶胶-凝胶,杂化高分子,聚乙烯醇缩丁醛,氧化铝

为了适应日益发展的功能材料对高分子结构的各种需求,近年出现了综合有机聚合物和无机物性能的有机-无机杂化高分子材料.溶胶-凝胶技术作为一种新的合成方法,在此得到广泛应用.此技术具有制备简单,材料性能调节余地大等特点,由此将产生大量的具有各种特殊性能的新材料,可广泛应用于结构材料、非线性光学材料、电磁功能材料、生物材料、催化功能材料等领域,国内外研究十分活跃^[1-5].

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)常用作涂料和粘结剂,也用作纸张、织物处理剂等,是一种普通的商品聚合物.其典型结构中常含有一定量的羟基^[6],它可直接作为反应基团,与溶胶形成结合紧密的金属-氧共价键.随溶胶体系的不同,可方便地制备出不同功能的有机-无机杂化材料.本文通过控制水解法制备了 Al_2O_3 溶胶,并在一定条件下使之与 PVB 反应形成一种有机-无机溶胶(OIS),由此可制得聚乙烯醇缩丁醛/氧化铝杂化材料.当用于碳纤维表面涂层时,可明显提高其耐高温氧化性和表面特性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异丁醇、异丙醇、乙酰丙酮均为分析纯试剂,其中异丙醇经干燥脱水蒸馏后使用,异丙醇铝为化学纯试剂,聚乙烯醇缩丁醛为国产分装.

将样品制成膜状或与 KBr 粉末研细压片后用 Hitachi 270-30 型红外光谱仪进行结构测试;用乌氏粘度计测定杂化高分子的特性粘度;使用

标准方法测定膜溶胀度;用 YG-001 型拉伸机测定碳纤维的单丝强度;用 Siemens-D500 型 X-射线衍射仪研究粉末状杂化材料的无机化产物.

1.2 Al_2O_3 溶胶制备^[7]

在 0.25mol/L 的异丙醇铝的异丁醇溶液中,加入等体积的 2mol 的乙酰丙酮(AcAcH)的异丙醇溶液,回流约 2h 后得黄色透明溶液,在强搅拌下,滴加与异丙醇铝等当量的蒸馏水,于 60℃ 陈化 10h 后,再用浓硝酸调节 pH 为 4.5.

1.3 PVB/ Al_2O_3 杂化材料的制备

将 PVB 缓慢加入无机 Al_2O_3 溶胶中,用封口膜封住反应瓶口,使其中溶剂缓慢挥发.反应在超声震荡下进行,并适当加热.数 10min 后形成浅黄色的 OIS.将此溶胶熟化一段时间后,在玻璃板上铺展,烘干后,可得透明性良好的有机薄膜.通过纺丝机可纺成高弹性的纤维.

将此 OIS 涂覆在石英玻璃板上,凝胶化后在 N_2 中进行高温处理,可得外观致密的黑色透明无机薄膜.

将此 OIS 涂覆在碳纤维束丝上,凝胶化后,置空气中预氧化,再在较高温度的 N_2 气氛中烧结,可在纤维上制备致密的杂化涂层,且仍能保持束状碳纤维中良好的单丝分散性.

2 结果与讨论

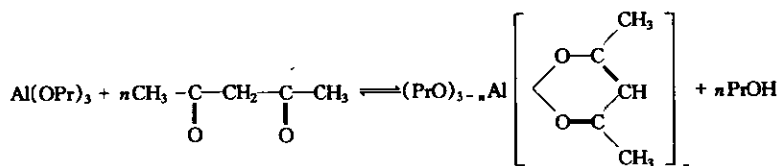
2.1 Al_2O_3 溶胶的生成

当采用酸催化异丙醇铝在大量沸水中水解时,制备的常为粒子溶胶,分子形态复杂,胶粒尺度较大.若要制备尺度均一的聚合溶胶,一般是在

* 2000-03-13 收稿,2000-04-12 修稿

非水溶剂中,加入化学计量水.而异丙醇铝易水解且分子间常发生缔合生成三聚体或四聚体^[8],故难于完全溶解在异丙醇中.本文先将其制备成铝

的乙酰丙酮螯合物,它在有机溶剂中溶解性良好,适宜制备聚合溶胶.螯合反应如下^[9]:



此处, $n=1\sim3$.表1是反应条件对溶胶透明度的影响,调节乙酰丙酮与异丙醇铝的反应配比,可使 $n=3$.图1为本文所制备的铝的乙酰丙酮螯合物的质谱图及其主要峰的归属.质荷比为324的峰为分子离子峰.将其进行水解可制备高透明度的氧化铝溶胶,水解反应如下:

Table 1 Reaction conditions and experimental observations of the sol

Sample no	Molar ratio		Hydrolysis product
	AcAc/ Al(OPr) ₃	H ₂ O/ Al(OPr) ₃	
1	0	3	Precipitate
2	0	30	Translucent
3	1	4	Precipitate
4	2	6	Translucent
5	3	6	Transparent
6	3.5	6	Transparent

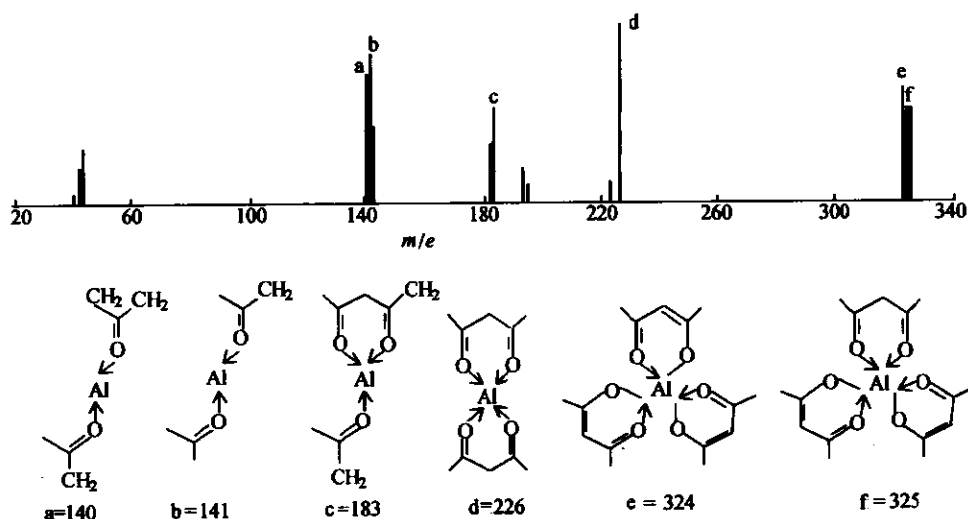
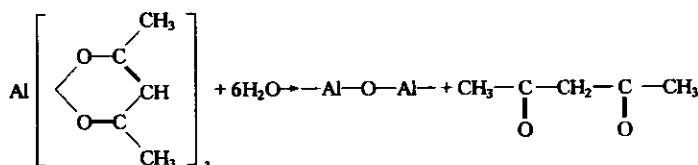


Fig. 1 Mass spectrum of the product of the reaction between aluminum *iso*-propanol and acetylacetone and the ascription of the main peaks

2.2 杂化材料的生成

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)是由聚醋酸乙烯酯反应制备成聚乙烯醇后,再将其与正丁醛反应转化而成的.一般商品级 PVB^[6]中缩醛化的链段约为 $x=75\%\sim80\%$,未转化的羟基链段为 $y=18\%\sim22\%$,未反应的醋酸基团约为 $z=3\%$.聚合物的羟基可和溶胶发生分子之间的缩合反应,形成共价键,所得 OIS 是一多相体系.图2是反应前

后各物质的红外光谱图,由图2可见杂化材料并不是纯的干凝胶和聚合物的简单叠加.在纯凝胶中,可归属为 $-\text{AlO}-\text{H}$ 面内变形振动的 1400 cm^{-1} 峰很尖锐,而杂化材料在该处的峰值降低且宽化,表明 PVB 上残余的 $-\text{OH}$ 与溶胶反应生成 $-\text{Al}-\text{O}-\text{R}-$.其主要结构单元可简单表示如下(其中忽略了铝的氧化物在结晶状态下呈六配位的可能结构模式):

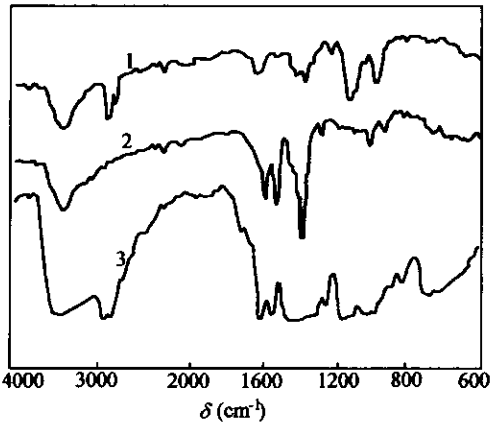
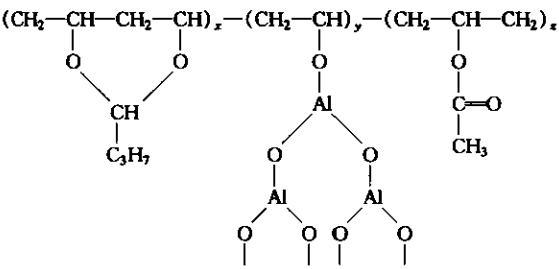


Fig. 2 IR-spectra of PVB powder (1), dried Al₂O₃ gel powder (2) and hybrid membrane (3)

2.3 杂化体系中无机/有机相配比对其表现性能的影响

表 2 是杂化材料制备中,无机/有机相配比对材料表现形态的影响,其中膜状材料的厚度约为 500~950μm,微区尺寸会影响材料的表现透明性.由表 2 可见,在相应制备工艺下,纯氧化铝溶胶体系由于溶剂的挥发,体系发生强烈的收缩,所形成的是粉体;而杂化体系均能形成膜材,但当 PVB 含量较低时,虽然 50℃ 时能形成透明膜材,但部分无机相和聚合物相尚未形成强的相互作用力,故当置于室温大气中时,在大气中水的作用下,部分氧化铝无机相便从与聚合物不稳定的结合中游离出来而与水形成更稳定的铝-氧键,从而缓慢地变为不透明物;随着 PVB 含量的增加,当溶胶与 PVB 的重量比为 10:1 时,若 PVB 按上述典型结构^[6]取 $x = 77\%$, $y = 22\%$, $z = 1\%$ 计算,则 PVB 与 Al 的摩尔比约为 1.73,此时,仍有极少量的无机铝从与聚合物的松散结合中游离出来被空气中的水所水解,使膜变为半透明物,在此基础上再增加 PVB 的含量,则不再有铝的水解现象发生,可以推断,要得到稳定的透明性薄膜,则 PVB 与 Al 的摩尔比至少为 2,此时铝原子有两个键与聚合物相连.

Table 2 Effect of weight ratio of sol and PVB on the appearance of PVB/Al₂O₃ hybrid polymer material

Sample	Weight ratio of sol/ PVB	Product description
1	1:0	Fine particles
2	20:1	50℃ : Transparent, RT: opaque
3	10:1	50℃ : Transparent, RT: translucent
4	7:1	Transparent
5	4:1	Transparent
6	0:1	Transparent

2.4 OIS 体系粘度随时间的变化及其对杂化材料的影响

图 3 表示了 OIS 的特性粘度随反应时间逐渐增大的趋势.在反应起始,每个 Al 原子与 PVB 上的羟基只形成一个共价键,粘度变化缓慢,达到一定时间,则体系粘度迅速增大,此时 Al 原子与 PVB 上的羟基平均形成两个以上的共价键,从而起到了有效的交联作用.溶胶与 PVB 重量比为 4:1 的体系的粘度增长更快,主要是它提供了高浓度的活性羟基.图中显示了只有在合适的特性粘度范围下才适于铺膜.不同配比 OIS 体系达到适合铺膜的粘度下限所需反应时间见表 3.反应时间不足,粘度过低,则生成的膜不稳定,会发生 Al 的析出;反应时间过长,粘度太高,则膜材出现大量气孔,难于得到光滑、致密的膜.

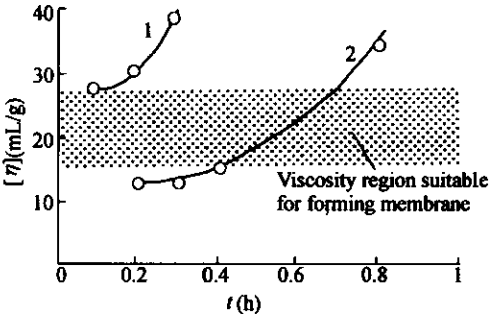


Fig. 3 Viscosity of organic-inorganic sol as a function of the reaction time
1) Sol/PVB= 4:1; 2) Sol/PVB= 10:1

Table 3 The effect of ratio of alumina-sol and PVB on the least reacting time reaching the proper viscosity to make a membrane

Alumina sol:PVB	20:1	10:1	7:1	4:1
The least reacting time(h)	0.6	0.4	0.2	0.1

2.5 杂化膜材的抗溶剂性能

实验发现纯 Al_2O_3 凝胶膜及纯 PVB 有机膜在异丁醇溶剂中都会完全溶解. 但杂化膜材在异丁醇中浸泡并达到溶胀平衡时, 为高度溶胀的透明膜. 这表明杂化体系分子间发生了有效的交联, 因而具有抗溶剂性. 图 4 是反应时间对杂化体系抗溶剂性的影响, 可见不同配比的杂化膜材均有最大重量保留率时间区域, 该区以外, 保留率都较小. 这是因为刚达到最大重量保留率时, 分子已能有效交联, 但交联程度较低, 故在膜材疏松的交联网络中封闭了少量的溶胶中的络合剂和溶剂, 难以被异丁醇萃取掉, 随着反应时间延长时, 膜材交联度增大, 络合剂和溶剂被挤出交联网络, 故易于被异丁醇萃取出去, 因而表现出较小的重量保留率. 图 5 是氧化铝溶胶与 PVB 重量比对杂化高分子膜抗溶剂性的影响. 由此可见随着溶胶/PVB 比值的减小, 膜的保留率增大, 这与前面所提到的膜的良好外观性能相对应. 但当 PVB 的含量超过一定值时, 虽然也能形成良好的透明性膜材, 但它在异丁醇溶剂中的重量保留率会逐渐减小, 直到

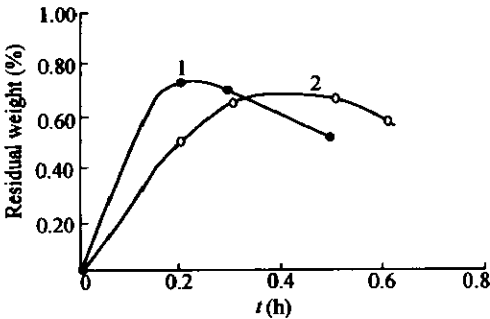


Fig. 4 Residual weight of hybrid material in the iso-butyl-alcohol as a function of reacting time
1) Sol/PVB = 7:1; 2) Sol/PVB = 10:1

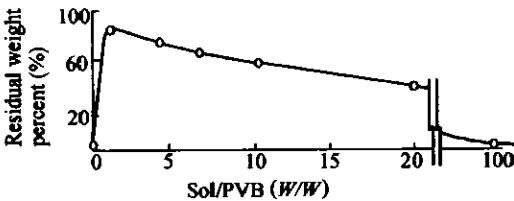


Fig. 5 Effect of weight ratio of alumina sol and PVB on the residual weight percent of hybrid membrane in iso-butyl-alcohol

完全溶解, 这是因为铝原子不足以有效交联 PVB 分子之故.

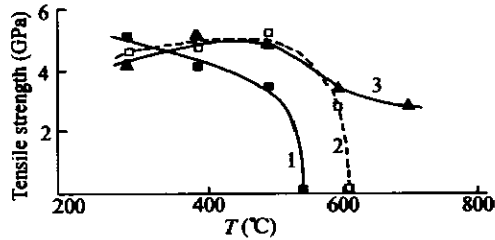


Fig. 6 Effect of temperature of heat exposure to air on the tensile strength of carbon fibers(exposure time:20 min)
1)Original carbon fiber; 2) With Al_2O_3 coating; 3) With hybrid coating

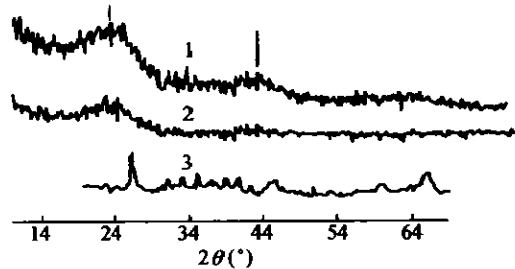


Fig. 7 X-ray diffraction patterns(CuKα)of the related sintered materials
1) Sintered hybrid material(sol/PVB = 4/1) in N_2 at 1000°C for 40 min;
2) Sintered PVB in N_2 at 1000°C for 5 min;
3) Sintered Al_2O_3 sol in N_2 at 1000°C for 20 min

2.6 杂化高分子的无机化产物

将所制得的 OIS 通过超声涂覆到碳纤维表面, 并进行合适的热处理后, 可得到均匀致密的氧化铝-碳涂层碳纤维. 此涂层与无机氧化物涂层一样^[10], 可提高碳纤维的耐高温氧化性能, 同时还较之具有更好的粘附性能, 图 6 是不同表面状态的碳纤维的单丝强度随热空气处理温度的影响, 可见杂化涂层的效果最佳. 图 7 分别是 Al_2O_3 凝胶、杂化高分子及 PVB 粉在 1000°C 氮气中烧结后的 X-射线衍射图, 由此可见, 杂化高分子在 1000°C 长时间的烧结中也未能形成 Al_2O_3 的结晶峰, 其衍射图与 PVB 纯碳体系基本一致, 在 24° 和 44° 处分别出现了明显的碳的最强峰和次强峰.

REFERENCES

- 1 Ulrich D R. J Non-Cryst Solids, 1990, 121: 465~472
- 2 Novak B M. Adv Mater, 1993, 5: 422~427
- 3 Wang S B, Ahmad Z, Marek J E. Chem Mater, 1994, 6: 943~950
- 4 Mackenzie D. J Non-Cryst Solids, 1992, 147: 271~278
- 5 Huang Zhihua(黄智华), Qiu Kunyuan(丘坤元). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 18: 803~806
- 6 Nair A, While R L. J of Appl Poly Sci, 1996, 60: 1901~1909
- 7 National University of Defense Technology(国防科学技术大学), China Pat(中国专利), 00113276.8. 2000-02-15
- 8 Shiner V J, Whittaker Jr D. J Amer Chem Soc, 1969, 91: 394~398
- 9 Nass R, Schmidt H J. Non-Cryst Solids, 1990, 121: 329~333
- 10 Cao Feng(曹峰), Peng Ping(彭平), Li Xiaodong(李效东). Acta Materiae Composite Sinica(复合材料学报), 1999, 1: 24~29

STUDY OF POLY(VINYL BUTYRAL)/ Al_2O_3 HYBRID POLYMER MATERIALS

PENG Ping, LI Xiaodong, YUAN Guifang, CAO Feng, SHE Wenqi, LIAO Jie

(CFC Key Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract The hydrolysis of the chelate of acetylacetone of aluminum, which is prepared by aluminum-*iso*-propanol and acetylacetone, results into alumina sol. An organic-inorganic sol (OIS) can thus be prepared by the alumina sol crosslinking with the residual hydroxyl groups of poly(vinyl butyral). The OIS, after molding and drying, gives easily transparent, solvent-resistant membrane and high-elastic fiber, those are actually the organic-inorganic hybrid polymers. When coated on carbon fibers, followed by drying and heat treatment, the OIS forms very fine and thin amorphous alumina-carbon film, which obviously improves the fibers' resistance to oxidation at high temperature and fiber's surface properties.

Key words Sol-gel, Hybrid polymer, Poly(vinyl butyral), Aluminum oxide