

苯乙烯－马来酸酐共聚物 / 聚硅氧烷纳米 尺度复合材料的研究*

赵竹第 高宗明 欧玉春 漆宗能**

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

王佛松

(中国科学院 北京 100864)

摘 要 用溶胶－凝胶方法制备了苯乙烯、马来酸酐和 γ -缩水甘油丙基醚三甲氧基硅烷复合材料. 利用红外光谱、动态力学分析、小角 X-射线散射和原子力显微镜等手段研究了这种材料的结构与性能. 结果表明, 这种材料以三维网络和纳米微相分离的形式存在, 其力学性能和耐热性能较苯乙烯－马来酸酐共聚物有大幅度提高, 透明且不溶于丙酮.

关键词 溶胶－凝胶, 有机－无机复合, 纳米复合

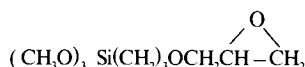
利用溶胶－凝胶方法制备出一类新型的有机－无机复合材料是探索高性能材料的一个重要途径. 这种材料兼具有有机和无机材料的特点, 其分散度可以达到纳米或分子的水平^[1,2], 所需要的功能可以通过有机基团和无机网络引入到材料当中, 在制备快离子导体^[3], 涂料^[4], 波导^[5]以及光电、光色等材料方面已表现出广阔的应用前景, 是一种很有发展前途的新型复合材料. 目前这种有机－无机复合材料的研究在国内外都处于起步阶段, 其合成方法、材料的结构与性能等方面的研究在理论和技术上都不成熟. 因此, 研究开发这类新型材料不仅具有实用价值, 而且也具有科学意义.

本文采用苯乙烯、马来酸酐和 γ -缩水甘油丙基醚三甲氧基硅烷为原料, 利用溶胶－凝胶方法制备了一种新型有机－无机复合材料, 并利用红外光谱、动态力学分析和原子力显微镜等手段对这种材料的结构与性能进行了研究. 结果表明这种材料的有机－无机相是以三维网络和纳米微相分离的形式存在, 透明且不溶于丙酮. 应力－应变和热失重实验表明, 这种材料具有优良的力学性能和耐热性能.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St), 分析纯, 解放军 9066 工厂生产; 马来酸酐(MA), 分析纯, 北京化工厂生产; γ -缩水甘油丙基醚三甲氧基硅烷(KH560), 化学纯, 辽宁盖县化工厂生产. 分子式为:



* 1995-01-26 收稿; ** 通讯联系人

1.2 试样制备

图1是利用溶胶-凝胶方法制备有机-无机复合材料的过程。将含有 KH560 的水解物、苯乙烯、马来酸酐和少量引发剂的混合溶液在室温下搅拌 30min 呈黄色透明体后, 注入到聚四氟乙烯模内, 当溶胶变成凝胶后, 再将凝胶在不同的热处理温度下保温 3h, 即得到浅黄色的有机-无机复合材料。这种材料在 500~800nm 的可见光波长范围内具有高达 80% 的透光度(图2)。

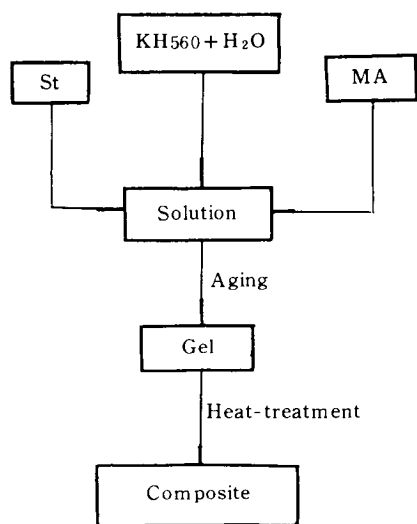


Fig.1 Preparation of the Organic-inorganic Composite by Sol-Gel Process

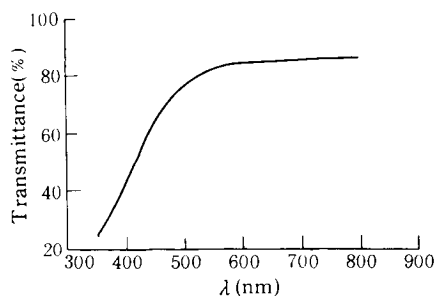


Fig.2 Transmittance curve of the composite

1.3 结构分析与性能测试

凝胶分数测量: 将在不同温度下热处理的试样放在丙酮中回流抽提后, 置于真空烘箱中干燥至恒重。凝胶分数按下式计算:

$$\text{凝胶分数} = \frac{\text{提取后凝胶重量}}{\text{提取前样品重量}} \times 100\%$$

红外光谱测量: 用 Perkin-Elmer 180 型红外光谱仪测量溶胶, 凝胶及热处理前后化学结构的变化。

动态力学分析: 用 Perkin-Elmer DMA7 型动态分析仪。三点弯曲加载方式。温度范围 30~225℃。测试频率 2Hz。升温速率为 2℃/min。

原子力显微镜观察: 在 Nanoscope III 型原子力显微镜上用接触模式进行成像。扫描速度为 2.5 Hz。

小角 X-射线散射实验: 使用 Rigaku Denki 12kw 旋转 Cu 靶 X-射线衍射仪, 电压 50kV, 电流强度 100mA, 发散狭缝 1°, 防散射狭缝 1°, 接收狭缝 0.6mm。

应力-应变测定: 用 Instron1122 型拉伸试验机在室温下测定其力学性能。拉伸速度为 2mm/min。

热失重测量: 使用 Perkin-Elmer TGA7 型热失重分析仪。升温速度为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 凝胶分数与热处理温度的关系

图3是凝胶分数随热处理温度的变化。可见随热处理温度的增加, 凝胶分数呈线性

上升的趋势,甚至在 80 °C 下热处理 3h 其凝胶分数就高达 90%,这就清楚地表明, KH560、苯乙烯和马来酸酐以某种链接的方式形成了共聚物,并形成三维交联网络结构。由于马来酸酐本身不能自聚,故可以肯定马来酸酐应该和苯乙烯以共聚的形式存在。

2.2 红外光谱分析

图 4 中的(a)和(b)分别是水解前后的红外光谱图。水解前位于 835、910 和 1255 cm^{-1} 的吸收带为环氧基团的吸收峰,而位于 1090 cm^{-1} 处则对应于 Si—O—C 的伸缩振动。水解后在 1640 cm^{-1} 处出现的新吸收峰为 H_2O 的吸收峰^[6], 3400 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—OH 的

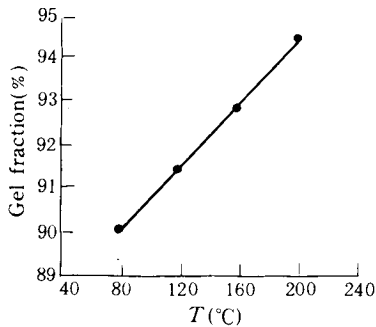


Fig.3 Effect of heat-treatment temperature
on gel fraction

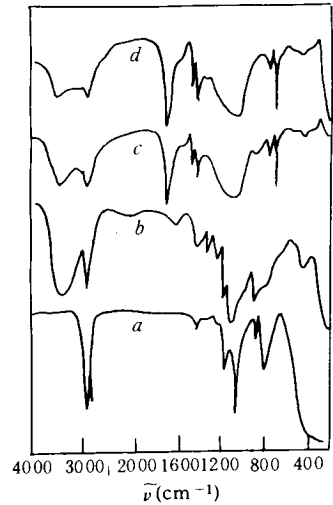
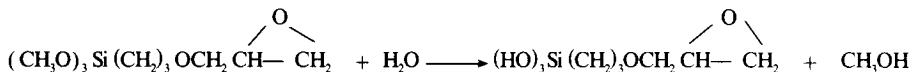


Fig.4 IR absorption spectra

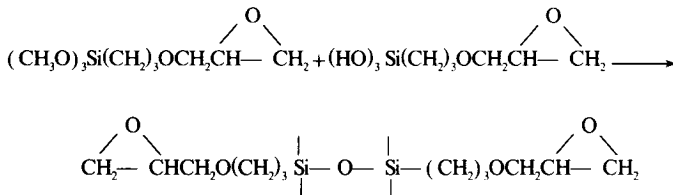
a: KH560 b: Hydrolyzed KH560 c: Gel heat treated at 80 °C ; d: Gel heat treated at 160 °C

伸缩振动^[7], 1100 处的宽吸收带和 450 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 Si—O—Si 的伸缩振动和弯曲振动^[8,9]。因此,水的加入将引起 KH560 发生如下化学反应:

水解反应



缩合反应



这种 Si—O 键的链接聚集将形成体系中的无机相^[4]。图 4 中的(c)和(d)是水解后的 KH560 加入苯乙烯和马来酸酐后分别在 80 和 160 °C 的温度下热处理 3h 的红外光谱图。随着温度的增加, H_2O 的吸收峰减弱,同时又有若干新的吸收峰出现。1450、1500 和

1600cm^{-1} 处的吸收峰来自于苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 振动, 700cm^{-1} 的吸收带为苯环的折褶振动。马来酸酐的酸酐吸收峰位于 1790 和 1850cm^{-1} 处, 但在该谱图上却未观察到这两个峰, 取而代之的是在 1735cm^{-1} 处却出现了酯基吸收峰, 并且随着温度的增加, 它的吸收峰增强, 而 KH560 上的环氧的吸收峰变弱, 表明 St-MA 共聚物的羧基发生了酯化反应。所以交联网络应该来自于 St-MA 共聚物上的马来酸酐基团和 KH560 上的环氧基团开环聚合以及和水解后的 KH560 上残余的羟基发生缩和反应而成。这样有机聚合物与无机聚合物形成了一个复杂的交联网络体。

2.3 动态力学分析

为了进一步阐明 St-MA 与 KH560 形成了有机-无机交联网络, 我们对比了 St-MA 和 St-MA / KH560 在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理的动力学温度谱, 如图 5 所示。由图可知, St-MA 的储存模量在整个温度范围内均比 St / MA / KH560 的储存模量低, 而且随温度的增加, 这种差别越来越大。损耗峰由于 KH560 引入到 St-MA 中而使其峰高明显下降, 玻璃化转变温度也从 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。动态力学温度谱实验结果表明在 St-MA / KH560 体系中确实形成了红外分析所说明的交联网络结构, 从而使这种材料的力学和热学性质得到了明显的改善。这种模量和玻璃化转变温度的提高主要来自两个方面, 一是交联网络的形成限制了分子链段的运动; 二是体系中的无机相对分子链段的运动也将产生制约作用。

2.4 原子力显微镜观察及小角 X-射线散射

由图 2 可知, 这种复合材料在可见光的波长范围内具有很高的透明度, 其透明度约为 80%。如果形成的无机相尺寸在微米量级, 由于各相的折光指数不同将使可见光受

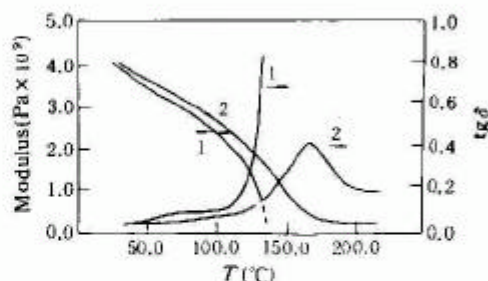


Fig.5 DMA analysis

(1) St-MA; (2) St-MA / KH560

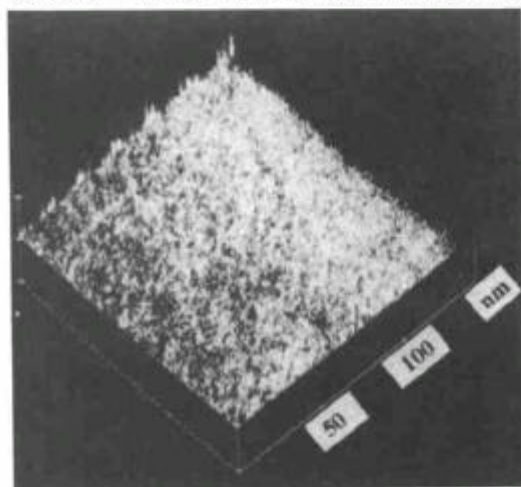


Fig.6 Image of AFM (with KH560)

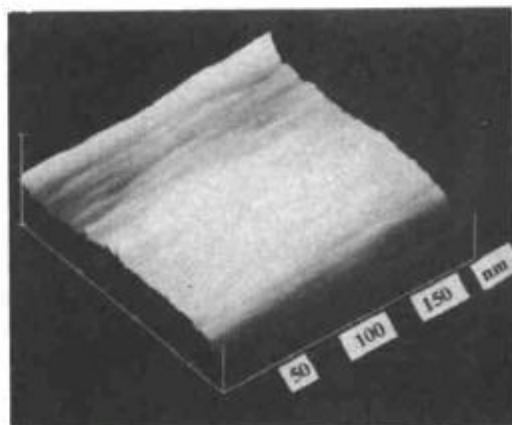


Fig.7 Image of AFM (without KH560)

到散射, 故可以预期这种材料将不会透明, 由此可以推测无机相的尺寸是以小于亚微米的尺寸分散在 St-MA 基体中. 原子力显微镜观察结果(见图 6、7)表明在复合材料基体上有许多超细粒子, 这些超细粒子就是 KH560 经过水解、缩合反应所生成的 Si-O 无机相. 而 St-MA 共聚物中不存在这种超细粒子, 因此可以断定这种 St-MA / KH560 是一种有机-无机纳米复合材料, 其无机相约以 2nm 尺寸分散在 St-MA 有机聚合物基体中.

为了进一步证明 St-MA / KH560 是一种有机-无机纳米复合材料, 我们对上述两种材料做了小角 X-射线散射, 实验结果如图 8

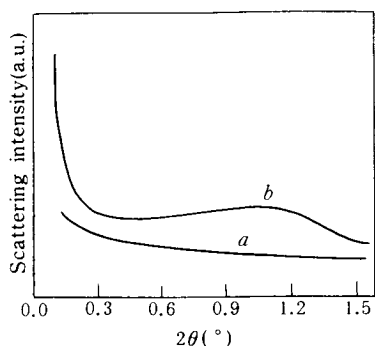


Fig.8 SAXS curves

(a: St-MA; b: St-MA / KH560)

所示. St-MA 共聚物的散射强度随 2θ 单调平缓降低, 表明这种共聚物可以视为均相体系. 而在这种共聚物中引入 KH560 后, 其散射强度出现了一个漫散的散射峰, 这是 KH560 的引入在 St-MA 基体中形成的无机粒子所引起的. 这些粒子对 X-射线的散射将引起散射强度在倒易空间进行重新分布, 因此会出现相干散射峰. 这个相干散射峰比较漫散, 表明粒子之间的距离有一个很宽的分布. 根据散射峰的最高峰位通过 Bragg 方程可以算出平均两个粒子之间的距离为 7.7nm.

2.5 应力-应变与热失重分析

图 9 中的 b 和 c 分别是在 80 和 160 °C 的温度下热处理 3h 的 St-MA / KH560 复合材料的应力-应变曲线, 可见当热处理温度增加时, 材料的模量和断裂强度显著增加, 而断裂伸长却有所下降. 这是因为温度增加时, 复合材料进一步固化, 从而使交联密度增大, 在更大程度上阻止了分子链的相对滑移, 因而提高了材料的刚性, 降低了断裂伸长. 比较图 9 中的 a、b 和 c 的三条曲线, 可以看出 KH560 的引入使得这种材料的力学性能得到明显的改善.

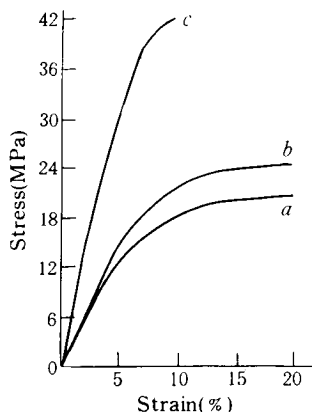


Fig.9 Stress-strain curves

a: St-MA; b: St-MA / KH560 heated at 80 °C;
c: St-MA / KH560 heated at 160 °C

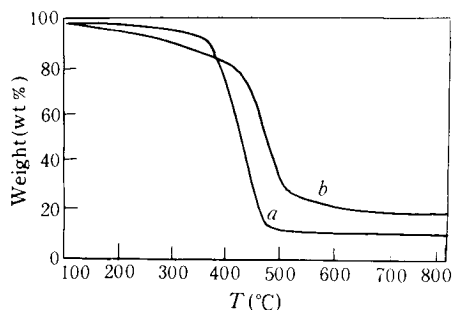


Fig.10 Thermo gravimetric analysis

a: St-MA b: St-MA / KH560

图 10 中的曲线 b 是 St-MA / KH560 复合材料的热失重曲线。在 430 °C 以前试样重量随温度缓慢降低, 这是由于试样中微量的水以及有机物的挥发所造成的。在 430 °C, 热失重随温度迅速下降, 这是有机物的热分解所致。与此对比, 曲线 a 是在相同条件下 St-MA 共聚物的热失重曲线, 表明在 330 °C 时便产生明显的热分解。可见加入 KH560 后提高了有机聚合物的热分解温度, 这是由于材料中的交联网络和无机相限制了有机聚合物分子链段的运动, 故从能量的角度来看要使有机分子链在加热过程中断裂则需更高的温度。

参 考 文 献

- [1] Frank W E, Edwin L T. *Polymer*, 1993, **22**: 4607
- [2] Saegusa T. *J Macromol Sci Chem*, 1991, **A28**: 817
- [3] Charbouillot Y, Ravaine D, Armand M, et al. *J Non-Cryst Solids*, 1988, **103**: 325
- [4] Sabine A S, Ertugrul A, Walter G, et al. *High Performance Ceramic Films and Coatings*, Elsevier Science Publishers, 1991
- [5] Wung C J, Pang Y, Pyasad P N, et al. *Polymer*, 1991, **32**: 605
- [6] 李彬, 欧阳俊, 张桂芹等. 科学通报, 1990, **13**: 1028
- [7] Izumi K, Tanaka H, Uchida Y. *J Non-Cryst Solids*, 1992, **148**: 483
- [8] Hanna R. *J Amer Ceram Soc*, 1965, **48**: 595
- [9] Masayuki Y, Takuo K. *J Non-Cryst Solids*, 1981, **44**: 181

STUDIES ON POLYSILOXANE / STYRENE - MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER NANOCOMPOSITE

ZHAO Zhudi, GAO Zongming, OU Yuchun, QI Zongneng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

WANG Fosong

(Academia Sinica, Beijing 100864)

Abstract γ -glycidoxypopyltrimethoxysilane (KH560), styrene (St) and maleic anhydride (MAH) composite has been prepared by Sol-Gel method. The structure and properties of the composite was characterized by FTIR spectroscopy, dynamic mechanical analysis, atomic force microscope, SAXS and thermal gravimetric analysis. The results showed that the composite has network structure between polysiloxane and styrene-maleic anhydride copolymer and the polysiloxane forms nanometer microphase structure dispersed in the styrene-maleic anhydride copolymer matrix.

Key words Organic-inorganic composites, Sol-Gel process, Nanocomposite, Network structure