

溶胶-凝胶法合成聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化钛-二氧化硅 杂化聚合物材料*

黄智华 丘坤元**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 通过溶胶-凝胶过程合成了有机聚合物链段与无机相间有共价键存在的 P(MMA-MSMA)/TiO₂-SiO₂ 杂化聚合物材料. 溶剂抽提结果表明杂化材料体系中凝胶的含量很高. 通过 FTIR 测试对材料进行了结构分析, 并且由 TGA、DSC 测试分别分析了杂化材料体系中无机组份总量以及 Ti(OC₄H₉)₄ 的含量对材料性能的影响.

关键词 溶胶-凝胶过程, 杂化聚合物材料, PMMA, 钛酸正乙酯, 硅酸正乙酯

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种重要的商业化玻璃态聚合物, 其优良的性能(光学透明性、力学性能等)使得其在许多领域中有着广泛的应用. 近年来, 人们以 PMMA 作为一种重要的聚合物来合成 PMMA 与无机氧化物的杂化聚合物材料^[1~3], 以期得到一种具有优越的力学性能的聚合物材料. Pope 等^[4]首先将 30% 的 PMMA 在无化学键的存在下复合到多孔硅凝胶中, 从而得到了可调制折射率的透明杂化材料. 我们通过同步溶胶-凝胶过程, 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅烷基)丙酯(MSMA)为共聚单体, 得到了有机聚合物链段与无机相间有化学键的 P(MMA-MSMA)/SiO₂ 以及 P(MMA-MSMA)/TiO₂ 杂化聚合物材料^[5~6], 通过改变体系中无机组份的含量可以对材料的性能进行调节.

本文合成了有 MSMA 存在的 P(MMA-MSMA)/二氧化钛-二氧化硅杂化聚合物材料, 在这种杂化材料体系中有两种无机组份(TiO₂、SiO₂)存在, 通过对材料的热失重(TGA)和 DSC 测试研究这两种无机组份的含量对杂化材料性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅烷基)丙酯经减压蒸馏提纯, 引发剂 2, 2'-偶氮二异丁腈(AIBN)经重结晶提纯, Ti(OC₄H₉)₄ 和 Si(OC₂H₅)₄ 为化学纯试剂, 四氢呋喃(THF)经蒸馏处理后使用.

FTIR 测试采用 Nicolet Magna-IR 750 付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.

DSC 测试采用 Shimadzu DSC-50 热分析仪, 在 N₂ 气氛温度由室温升至 300℃, 升温速度为 20℃/min. 热失重测试采用 Shimadzu DT-30 热分析仪. 在 N₂ 气氛下, 温度由室温

* 1996-08-14 收稿, 1997-01-21 修稿; 国家自然科学基金(项目号: 29674001)资助课题; ** 通联系人

升至 700℃, 升温速度为 20℃/min. 由记录仪记录热分解曲线.

1.2 P(MMA-MSMA)/TiO₂ 杂化材料的制备

在聚合管中加入一定量的 MMA、MSMA、AIBN 和溶剂 THF, 通 N₂ 气 3min 后, 聚合 3h. 开封后在聚合物溶液中加入计算量的 Ti(OC₄H₉)₄ 和 Si(OC₂H₅)₄, 搅拌使溶液澄清均相. 然后将 HCl、H₂O 溶于 THF 的溶液倒入该聚合物溶液中, 剧烈搅拌 10min, 得到一均相澄清溶液. 倒入模具中, 用封口膜封口放置 2d 后, 在膜上扎几个针孔使溶剂缓慢挥发. 约 20d 后, 得到浅黄色透明的杂化聚合物材料, 最后在 60℃ 真空干燥 24h. 反应物配料比与结果列表 1.

Table 1 Preparation of P(MMA-MSMA)/TiO₂-SiO₂ hybrid polymer material^a

Sample	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (wt %)	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ (wt %)	Product Description ^e	Gel content in the hybrids after solvent extraction(wt %) ^f
1 ^b	3.8	6.2	M/T	—
2 ^b	7.6	12.4	M/T	79.9
3 ^b	12.5	20.5	M/T	—
4 ^b	19.0	31.0	M/T	—
5 ^c	11.0	9.0	M/T	76.0
6 ^d	4.7	15.3	M/T	80.2

a. Reaction conditions:

AIBN=0.2wt% of vinyl monomer

[H₂O]/[Ti(OC₄H₉)₄]=1, [HCl]/[Ti(OC₄H₉)₄]=0.06

f=[MSMA]/{[MMA]+[MSMA]}=0.1

b. [Ti(OC₄H₉)₄]:[Si(OC₂H₅)₄]=1:1(mol. ratio)

c. [Ti(OC₄H₉)₄]:[Si(OC₂H₅)₄]=1:2(mol. ratio)

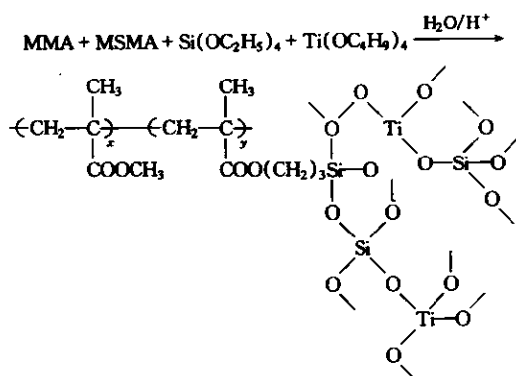
d. [Ti(OC₄H₉)₄]:[Si(OC₂H₅)₄]=2:1(mol. ratio)

e. M: Monolithic; T: Transparent

f. Solvent: THF; Extraction time: 2d

2 结果与讨论

P(MMA-MSMA)/SiO₂-TiO₂ 杂化材料是一多相体系, 可通过如下反应式制得:



在这一体系中,由于 MSMA 的引入,体系中聚合物链段与无机网络间通过共价键相连,这种强的相互作用力阻止了两相的分相[6].

2.1 样品的结构表征

表 1 列出了所得杂化材料的表现形态.所有的样品都是坚硬的块状材料.对于 PMMA 和 TiO_2 、 SiO_2 无机网络的杂化材料来说,微区(无机网络)的尺寸大小会影响到杂化材料的表现透明性.从表 1 中可看到,所有的杂化材料均为透明的.这说明了 MSMA 的存在使得聚合物链段和无机网络间形成化学键,从而使得体系中不存在较大尺寸的微区,即两相是相容的.另外,通过良溶剂将体系中未与无机网络相连的聚合物抽提去,可以确定两相间相互作用力的强弱.如果两相间存在共价键,那么抽提后剩余的凝胶部分就会很多,反之,则抽提后剩余的凝胶部分将会大致等于或略高于无机组份的含量.对杂化材料的抽提结果见表 1,杂化材料体系中凝胶的含量均很高,这也表明了体系中两相无明显的宏观相分离.

图 1 是 $\text{P(MMA-MSMA)}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化材料的 FTIR 谱图.从该图中可看出,在 $3600\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 处有羟基吸收峰,这是体系中无机网络上未反应完全所剩余的 Ti-OH 或 Si-OH 基团的红外吸收.另外,还可以观察到 Si-O-Si 键在 $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰的存在.图 2 是杂化聚合物材料的红外吸收与纯 PMMA 聚合物的红外吸收的差减谱图(2b)以及纯 TiO_2 的红外吸收谱图(2a),从该图中可以明显地观察到有 920cm^{-1} 左右的红外吸收,这是 $\text{P(MMA-MSMA)}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化材料体系中 Ti-O-Si 的特征吸收[8].

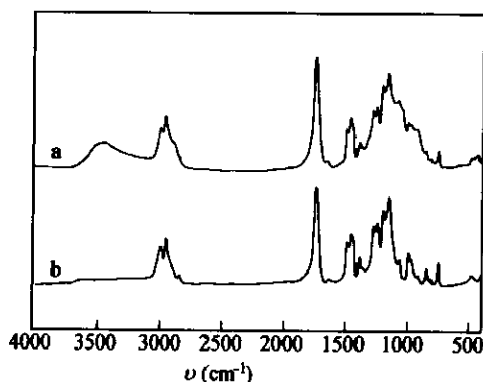


Fig. 1 FTIR spectra of $\text{P(MMA-MSMA)}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (a) and PMMA (b)

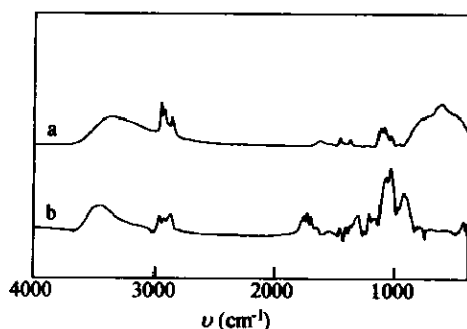


Fig. 2 FTIR spectrum of TiO_2 (a) prepared by the sol-gel process of $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$ and the differential spectrum of hybrids (b) Fig. 1a-Fig 1b

2.2 无机组分的含量对 $\text{P(MMA-MSMA)}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化材料性能的影响

图 3 为用不同的无机组份总量得到的 $\text{P(MMA-MSMA)}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化材料的热分解温度与其用量的关系.从该图可看出,在 $[\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_3]:[\text{Si(OC}_4\text{H}_9)_3]$ 摩尔比为 1:1 时,随着无机组分的增加,材料的起始热分解, (5%) 温度和分解 50% 时的温度均有所提高.

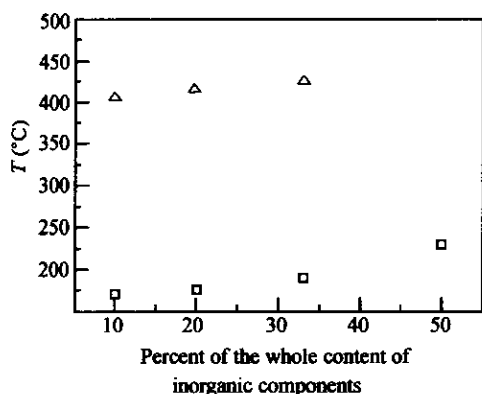


Fig. 3 The relation of thermal degradation temperature of hybrids and the whole content of inorganic components (□) Temperature at thermal degradation of 5%; (△) temperature at thermal degradation of 50%

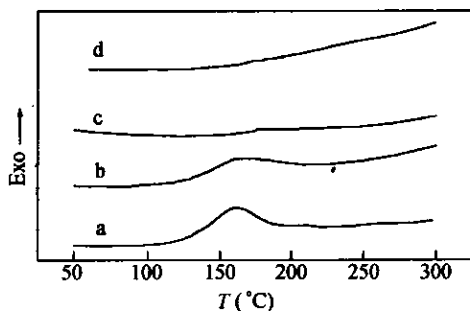


Fig. 4 DSC curves of hybrid materials. The whole contents of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ are (a) 10 wt%; (b) 20 wt%; (c) 33 wt%; (d) 50 wt%; respectively

另外,通过 DSC 测试分析了无机组份总量对杂化材料热行为的影响.图 4 为不同无机组份总量下得到的杂化材料的 DSC 曲线.从该图可看出, $\text{P}(\text{MMA-MSMA})/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化材料的 T_g 转变高于纯 PMMA 聚合物,这表明了杂化材料体系中聚合物链的运动受到了 TiO_2 及 SiO_2 无机网络的限制.另一方面,随着无机组份总量的增加,杂化材料的 T_g 转变逐渐升高,当无机组总量达到 50% 时,杂化材料的 T_g 转变消失.这是由于高含量的无机网络严重地限制着聚合物链段的运动.

2.3 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的含量对 $\text{P}(\text{MMA-MSMA})/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化材料性能的影响

为了研究无机组分总量不变时, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的含量对材料热性能的影响.制备了不同的 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ (摩尔比)下得到了无机组分总量为 20wt% 的 $\text{PMMA}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化材料,测定其热分解行为.图 5 为 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 分别为 1:0;2:1;1:1;1:2 时得到材料的热分解 5% 和 50% 时的温度与 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]:[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 的关系.结果表明, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的含量对材料热分解的影响不大.

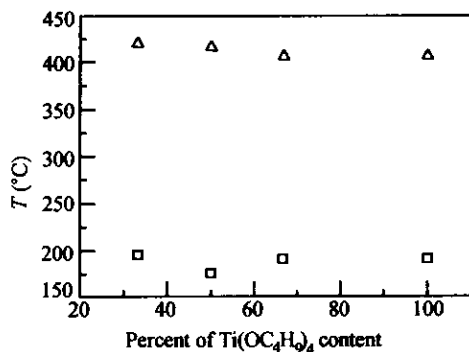


Fig. 5 The relation of thermal degradation temperature of hybrids and the content of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (□) Temperature at thermal degradation of 5%; (△) Temperature at thermal degradation of 50%

REFERENCES

- 1 Wei Y, Bakthavatchlam R, Whitecar C K. *Chem Mater*, 1990, 2: 337~340
- 2 Wei Y, Wang W, Yeh J M, et al. *Adv Mater*, 1994, 6: 372~374
- 3 Wei Y, Yang D C, Tang L G, et al. *J Mater Res*, 1993, 8: 1143~1147.
- 4 Pope E J A, Asami M, Mackenzie J D. *J Mater Res*, 1989, 4: 1018~1025
- 5 Huang Z H, Qiu K Y. *Polym Bull*, 1995, 35: 607~613.
- 6 Huang Z H, Qiu K Y. *Polymer*, 1997, 38: 521~526.
- 7 Abe Y, Sugimoto N, Nagao Y, et al. *J Non-cryst Solids*, 1988, 104: 164~169

POLY(METHYL METHACRYLATE)/TITANIUM DIOXIDE-SILICA HYBRID POLYMERIC MATERIALS PREPARED BY THE SOL-GEL PROCESS

HUANG Zhihua, QIU Kunyuan

(*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The P(MMA-MSMA)/TiO₂-SiO₂ hybrid polymer materials with the presence of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MSMA) were prepared by the sol-gel process. The result of solvent extraction shows that the gel content in the hybrids with the presence of chemical bond through the reaction of MSMA with titanium(IV) butoxide and tetraethyl orthosilicate is much higher. The chemical structure of the hybrid was analyzed by the FTIR, and the effects of the whole inorganic content and the content of Ti(OC₄H₉)₄ on the properties of materials had been investigated by TGA and DSC, respectively.

Key words Sol-gel process, Hybrid polymer material, PMMA, Titanium(IV) butoxide, Tetraethyl orthosilicate