

环氧丙烷接枝聚合改性超细二氧化硅的研究

王芳辉, 朱红, 朱捷

(北京交通大学理学院, 北京 100044)

摘要:研究了环氧丙烷在 SiO₂ 表面的直接接枝聚合改性反应, 以及在硅烷偶联剂 KH792 改性后的 SiO₂ 表面进行的间接接枝聚合改性反应, 并用红外光谱对改性后的产品进行分析。实验结果表明, 在 110℃ 和一定压力下, SiO₂ 表面的羟基具有较高的活性, 环氧丙烷就可以在 SiO₂ 表面直接接枝聚合反应, 从而摆脱了对品种稀少的硅烷偶联剂的依赖。最后阐述了聚合反应机理。

关键词:环氧丙烷; 接枝共聚; 二氧化硅; 机理

中图分类号: TQ127.2; O63

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)10-0038-03

Study on modification of ultrafine silicon dioxide directly with propylene oxide by graft polymerization

WANG Fang-hui, ZHU Hong, ZHU Jie

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The direct modification of ultra-fine silicon dioxide with propylene oxide, and the indirect modification with silane coupler KH792 is studied and the modified product is analyzed by infrared spectrum. Results show that when the temperature is 110℃ and at a certain pressure, hydroxyl group on the surface of silicon dioxide is so active that propylene oxide could carry through direct graft polymerization on the surface of silicon dioxide. So the dependence on the scarce varieties of silane couplers could be broken away. The mechanism is also explained.

Key words: propylene oxide; graft polymerization; silicon dioxide; mechanism

超细 SiO₂ 因其黏合力强, 比表面积大, 分散性好、光学性能和机械性能优良而得到广泛应用, 但未改性的 SiO₂ 与有机介质的相容性不好, 必须进行表面改性处理^[1-3]。其表面改性方法很多, 如醇酯改性法^[4]、硅烷偶联剂改性法^[5-7]、聚合物接枝改性法^[8-11]等。由于硅烷偶联剂和醇的种类有限, 很难满足实际应用中各种各样的需求, 但有机聚合物的种类千变万化, 可根据需要选择合适的有机物, 有目的地对纳米 SiO₂ 表面接枝不同性能的聚合物。将环氧丙烷(PO)直接在 SiO₂ 表面开环聚合, 其理论依据是羟基是环氧丙烷聚合的活性中心^[12]。而 SiO₂ 表面富含羟基, 很有可能 SiO₂ 不经改性, 即可直接与环氧丙烷结合。

1 实验部分

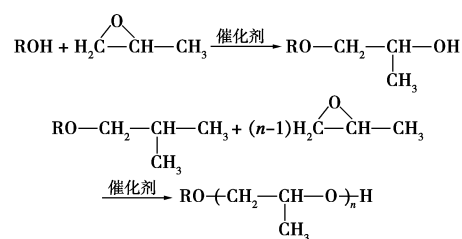
1.1 实验药品和仪器

SiO₂ 超细粉末, 粒径 400 nm, 自制; 改性剂 KH792, 南京裕德恒硅烷偶联剂厂; Co-Zn 双金属催

剂, 自制; 无水乙醇、环氧丙烷, AR; 高纯氮。KCFD05 高压反应釜, 烟台高新区科立自控设备研究所。

1.2 实验步骤

环氧丙烷聚合的机理如下:



其中 R = H(OCH₂CHCH₃)_m—, 其端基为羟基, 为环氧丙烷开环聚合的引发剂。在本实验中, 表面富含羟基的 SiO₂ 取代环氧丙烷的低聚物作为了聚合反应的引发剂。

SiO₂ 的硅烷偶联剂改性: 将制备好的粒径为 400 nm 的 SiO₂ 用无水乙醇分散, 并置入三口烧瓶中, 保持 70℃ 水浴, 在通氮气、均匀搅拌的情况下逐

收稿日期: 2007-06-07

基金项目: 国家“863”项目(2006AA03Z226)

作者简介: 王芳辉(1978-), 男, 博士生; 朱红(1957-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事应用电化学、纳米复合材料及精细化学品研究, 通讯联系人, zhuh128@263.net。

滴加入一定量的硅烷偶联剂 KH792 的乙醇溶液,滴加完毕后继续反应 5 h。反应完毕后,停止加热,待冷却后离心,弃去上层清液,再用乙醇离心洗涤 3 次,置于空气中自然干燥,待乙醇挥发完毕,即得白色粉末。

SiO₂ 的环氧丙烷接枝改性:高压釜以 N₂ 置换数次后,把 SiO₂ (硅烷偶联剂改性过的或未改性的)、DMC 和预先蒸馏过的 PO 一起加入,温度控制在 110℃。当釜内压力变化不再明显时,停止反应。将釜内产物取出,用乙醇反复洗涤,真空干燥,得产物。

2 实验结果与讨论

图 1 是未改性 SiO₂ 及环氧丙烷聚合改性后的 SiO₂ 的红外谱图。图 1(a)、(b) 两图存在几处明显差异:环氧丙烷直接改性后,在 2 975 cm⁻¹ 出现一个明显的峰,对应于甲基的 C—H 伸缩振动 $\nu_{\text{CH}_3}^s$,而未改性的 SiO₂ 的谱线中几乎看不到这个峰,图 1(b) 中 2 935 cm⁻¹ 处的吸收峰则对应于亚甲基不对称伸缩振动 $\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$,在图 1(a) 中该处的峰也不存在;图 1(b) 中 1 462、1 379 cm⁻¹ 两处的峰较未改性的 SiO₂ 明显增强,前者对应于亚甲基的剪式振动 δ_{CH_2} ,后者对应于甲基的对称变形振动 $\delta_{\text{CH}_3}^s$;在 953 cm⁻¹ 处,图 1(b) 的峰强度大大弱于图 1(a),该处为 Si—OH

的吸收峰,这是因为 SiO₂ 直接经环氧丙烷聚合接枝改性后,表面的硅羟基作为环氧丙烷开环聚合反应的引发剂参与了反应,因此 Si—OH 的数量减少, Si—OH 峰的强度减弱。这也就说明了环氧丙烷的聚合物是以化学键结合在 SiO₂ 表面,而非简单的混合或物理吸附。这些都说明了环氧丙烷在 SiO₂ 表面发生了开环聚合反应,表明 SiO₂ 表面羟基的活性已足以使环氧丙烷在其表面发生接枝聚合反应。

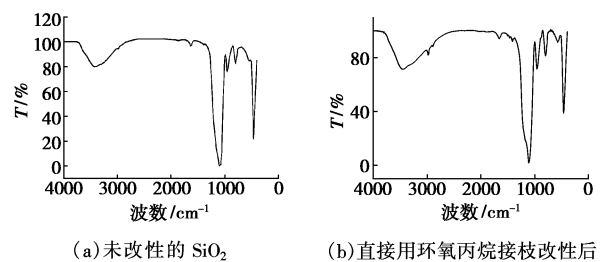


图 1 改性前后 SiO₂ 的红外光谱图

为了对比,笔者又进行了先用硅烷偶联剂改性 SiO₂,再接枝环氧丙烷的实验(图 2),因为硅烷偶联剂的末端功能基团不能是羟基(如果是羟基将会和 SiO₂ 的表面羟基起反应),因此实验采用了 KH792 改性 SiO₂,此时 SiO₂ 的表面羟基一部分被 KH792 所取代,其末端的功能基团为—NH₂,然后再接枝聚合环氧丙烷。

(上接第 37 页)

2.3 重结晶溶剂的选择

由于实验得到的缩水甘油对甲苯磺酸酯粗产物熔点仅为 41 ~ 47℃,低于并宽于文献报道的 46 ~ 49℃的范围,故粗产物还需进一步纯化。实验结果显示,不同的溶剂体系表现出不同的结晶效果,从产物熔点看,以异丙醇—正己烷(体积比 1:1)溶剂体系和乙醚—石油醚(体积比 5:1)溶剂体系具有较好的效果,产物的熔点达到了文献值。但乙醚的沸点较低,非常容易挥发而使得混合溶剂的比例发生变化,操作较困难。与之相比异丙醇—正己烷体系就要稳定得多。采用异丙醇—正己烷(体积比 1:1)混合溶剂作为结晶用溶剂对粗产物进行重结晶后,不仅产物的熔点达到了要求,同时产物得率也较高,达到 73% (以对甲苯磺酰氯摩尔分数计)。

参考文献

[1] Daiso Co., Ltd. (Tokyo). Glycidyl tosylate polymer and its production: JP, 7173280[P]. 1995-07-11.
[2] Daiso Co., Ltd. (Tokyo). Production of optically active glycidyl tosy-

late: JP, 7165743[P]. 1995-06-27.
[3] Ananth R, Jian Chen, Shum W P. Optical purification of chiral glycidyl arenesulfonates[J]. Tetrahedron: Asymmetry, 1995, 6(2): 317-320.
[4] Klunder J M, Ko S Y, Sharpless K B. Asymmetric epoxidation of allyl alcohol: Efficient route to homochiral β -adrenergic blocking agents[J]. J Org Chem, 1986, 51: 3710-3712.
[5] Klunder J M, Onami T, Sharpless K B. Arenesulfonate derivatives of homochiral glycidol: Versatile chiral building blocks for organic synthesis [J]. J Org Chem, 1989, 54: 1295-1304.
[6] Yun Gao, Hanson R M, Klunder J M, et al. Catalytic asymmetric epoxidation and kinetic resolution: Modified procedures including in situ derivatization[J]. J Am Chem Soc, 1987, 109: 5765-5780.
[7] Arco Chemical Technology. (Wilmington). Process for producing optically active epoxy alcohol derivatives: US, 5252759[P]. 1993-10-12.
[8] Daiso Co., Ltd. (Tokyo). Process for preparation of glycidyl sulfonate derivative: US, 5965753[P]. 1999-10-12.
[9] Keiichi T, Arihara M, Ishimori M, et al. Asymmetric cyclizations of some chlorohydrins catalyzed by optically active cobalt (salen) type complexes[J]. Tetrahedron, 1980, 39(23): 3391-3398.
[10] Tokunaga M, Larrow J F, Kakiuchi F, et al. Asymmetric catalysis with water: Efficient kinetic resolution of terminal epoxides by means of catalytic hydrolysis[J]. Science, 1997, 277: 936-938.
[11] Anic S. P. A. (Palermo). Method for preparing L-carnitine: US, 4413142[P]. 1983-11-01. ■

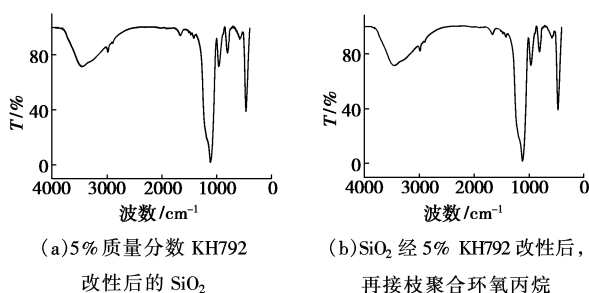


图 2 KH792 改性后的 SiO₂ 及再接枝聚合环氧丙烷的产物红外光谱图

比较图 1(a)和图 2(a),可以看出 KH792 改性后的 SiO₂ 最明显的变化是在 2 980 cm⁻¹附近多了一个峰,这对应于甲基的 C—H 伸缩振动的特征峰 $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{C-H}}$ 。另外在 1 483、1 451 cm⁻¹处也出现了一定强度的吸收,1 397 cm⁻¹处的峰也明显加强,这几个波数处对应了甲基或亚甲基弯曲振动的吸收峰 (δ_{CH_2} 、 δ_{CH_3})。这些都说明了 KH792 已经修饰到了 SiO₂ 表面。

对比图 1(b)和图 2(b),两者的峰形接近,并无明显差别,只是图 1(b)中甲基、亚甲基的吸收峰强度要比图 2(b)中的更大,而 Si—OH 键吸收峰的强度则比图 2(b)中的更小。这说明 SiO₂ 表面直接接枝聚合环氧丙烷的改性效果比先用偶联剂 KH792 处理再接枝的效果更好。

从红外光谱的分析结果,结合环氧丙烷开环聚合的机理^[12],可推断 SiO₂ 表面直接接枝聚合环氧丙烷的机理为:SiO₂ 作为聚合反应的引发剂,催化剂带正电荷的羟基进攻 SiO₂ 的表面羟基, SiO₂ 和催化剂结合,羟基作为聚合反应的活性中心,环氧丙烷单体不断在其上开环聚合,最终形成环氧丙烷接枝聚合改性的 SiO₂ 产物。

3 结语

在 110℃ 和一定压力下, SiO₂ 的表面羟基的活

性足以使其成为环氧丙烷开环聚合的引发剂,环氧丙烷可以在 SiO₂ 的表面直接接枝聚合,且聚合的效果比先用硅烷偶联剂预处理再接枝聚合更好。这种接枝改性 SiO₂ 的方法还可以推广:环氧乙烷也可用类似方法接枝到 SiO₂ 表面,另外还可以分步改性,制备出环氧丙烷、环氧乙烷嵌段聚合接枝改性 SiO₂ 的产品。

参考文献

- [1] 刘竞超,李小兵,张华林,等. 纳米二氧化硅增强增韧环氧树脂的研究[J]. 胶体与聚合物, 2000, 18(4): 15-17.
- [2] 余志伟,陈泉水,周萍华,等. 硅微粉增韧环氧树脂的研究[J]. 华东地质学院学报, 1998, 21(2): 137-142.
- [3] 羊海棠,杨瑞称,冯辉霞,等. 纳米二氧化硅粒子增韧聚丙烯的研究[J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 29(2): 34-36.
- [4] Fuji M, Takei T, Watanabe T, et al. Wettability of fine silica powder surfaces modified with several normal alcohols[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999(154): 13-24.
- [5] 刘竞超,张华林,李小兵,等. 粒子分散性对环氧树脂/纳米 SiO₂ 材料性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(1): 30-33.
- [6] 张蓓,汪济奎,程树军. 纳米二氧化硅改性 CPE 的研究[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(3): 271-275.
- [7] Jesionowski T, Zurawska J, Krysztafkiwicz A. Surface properties and dispersion behavior of precipitated silicas[J]. J Mater Sci, 2002, 37: 1621-1633.
- [8] 毋伟,陈建峰,邵磊,等. 聚合物接枝改性超细二氧化硅表面状况及形成机理[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(2): 1-4.
- [9] 张超灿,何东铭,郝爽. 两性亲聚合物改性二氧化硅及其与聚丙烯酸酯乳液复合体系性能研究[J]. 武汉工业大学学报, 2000, 22(6): 8-12.
- [10] 郭朝霞,李莹,于建. 聚芳酯树枝状分子接枝改性纳米二氧化硅[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1139-1141.
- [11] von Werne T, Patten T E. Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121: 7409-7410.
- [12] Kim I, Ahn J-T, Ha C-S, et al. Polymerization of propylene oxide by using double metal cyanide catalysts and the application to polyurethane elastomer[J]. Polymer, 2003, 44: 3417-3428. ■

霍尼韦尔以创始成员身份加入 ISA 安全标准研究所

霍尼韦尔公司于 2007 年 9 月 11 日宣布该公司以创始成员身份加入 ISA 安全标准研究所,这是一个由工业技术提供商和最终用户组成的机构,致力于建立测试及认证控制系统产品的规范和程序。

ISA 安全标准研究所将着手建立 ISASecure 安全标识命名,用以确定和宣传符合标准的过程控制产品和系统,此安全标识命名及认证过程将提供单一的标准框架来降低开发和整合成本,提高系统实施的兼容性。

霍尼韦尔过程控制部营销总监 Jason Urso 说,“过程控制安全是过程安全性和可靠性的关键要素。霍尼韦尔以创始成员身份加入 ISA 安全标准研究所,是其在分享过程控制安全技术和经验做出的一项重要承诺,这将使整个行

业受益匪浅。

在创建 ISASecure 安全标识命名的过程中,ISA 安全标准研究所各成员将在新的 ISA99 及其他安全标准的基础上制定合格要求。利用这些要求,研究所将能够起草和出版合格测试规范。另外,ISA 安全标准研究所将建立认证合格测试和测试机构、登记合格产品和测试的方法。这项计划将涵盖从设备级的产品到网关界面、业务规划和物流系统所有方面。

ISA 安全标准研究所常务理事 Andre Ristaino 说:“制造商最为担心的一件事就是控制其过程的产品完整性。而 ISASecure 安全标识命名可以作为工业认可标记,确保制造商适用的控制系统安全、可靠、互操作性好”。(王法)