

聚丙烯酸酯- γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷 共聚物/二氧化硅杂化材料的研究

邱凤仙^{1,2} 倪良¹ 周钰明² 刘举正² 韩世钧³

(1. 江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013; 2. 东南大学化学化工系, 江苏 南京 210096;
3. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027)

摘要:通过溶胶-凝胶法制备了聚丙烯酸酯- γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)共聚物/二氧化硅杂化材料,用紫外光谱、傅里叶红外光谱对杂化材料进行了结构表征,用热重法测试对材料进行了性能表征,利用热重分析法研究了聚合反应动力学并可得其相应的动力学参数活化能为 1 307.83 J/mol,反应级数为 2,用对比法测定了聚合物的 BET 比表面积为 83.5805 m²/g。

关键词:聚丙烯酸酯; γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷; 杂化材料

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)09-0037-03

Study on polyacrylate-(3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane multipolymer/silica hybrid

QIU Feng-xian^{1,2}, NI Liang¹, ZHOU Yu-ming², LIU Ju-zheng², HAN Shi-jun³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;

3. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Polyacrylate-(3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane multipolymer/silica hybrid was prepared by using the sol-gel process. The chemical structure of it was analyzed by UV and FT-IR spectra, and the properties of it showed by TC also. Dynamics of the polymerization was studied by using TGA. The polymerization kinetic parameters were obtained as 1 307.83 J/mol of activation energy and 2 of reaction order. The BET surface area tested by multipoint analysis of N₂ adsorption isotherm is 83.5805 m²/g.

Key words: polyacrylate; (3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane; hybrid material

有机-无机杂化材料能集有机高聚物和无机陶瓷材料两者的优点于一身,日益受到重视。溶胶-凝胶法能在较低的温度下形成无机三维网络,易于成型和掺杂,为有机杂化材料的制备提供了一种有效的方法,尤其在有机组分与无机组分之间有共价键键合时,可得性质比较稳定的且有可能改善材料的一系列性能^[1-8]。

为了改善织物的手感及其各种性能,必须对织物进行柔软整理,通过柔软药剂赋予织物以平滑的柔软性。柔软剂主要有 4 种类型:非表面活性剂(例如天然油脂蜡质)、表面活性柔软剂(例如长链的脂肪族碳氢化合物)、反应性柔软剂(例如柔软剂中的反应基团与纤维结构中的羟基反应)和特殊类型的柔软剂(例如有机硅系列柔软剂)。其中有机硅是一种最理想的织物柔软整理剂,它不仅能使织物具有

柔软滑爽性能,还赋予织物以表面光泽、弹性、丰满、防皱、防污和毛料感强的特色,并能提高织物的缝纫效果,增加织物光滑、挺括的风格^[9]。笔者以偶联剂 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)作为前驱体,与聚丙烯酸酯乳液,利用溶胶-凝胶法使有机与无机组分以化学键相连,再利用正硅酸乙酯(TEOS)的水解产物与之形成互穿网络,得到一种含硅的有机-无机杂化材料,改性了聚丙烯酸酯类的性能,使其兼具丙烯酸酯及含硅材料的优异性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸乙酯(VAC), AR, 启东精细化工二厂; N-羟甲基丙烯酰胺(HMAM), 甲基丙烯酸甲酯(MMA), AR, 五联化工厂; 丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、正

收稿日期: 2004-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20076038, 50377005); 江苏省自然科学基金(BK2003064), 江苏大学微米纳米科学技术开放基金, 江苏大学高级人才基金(O2JDC013)资助项目

作者简介: 邱凤仙(1965-), 女, 博士, 副教授, 主要从事材料物理与化学的研究, 0511-2159861, fxqiu@163.com。

硅酸乙酯 (TEOS)、四氢呋喃 (THF), 均为 AR, 中国医药集团 (上海) 化学试剂公司; γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷 (KH-560), CP, 南京曙光化工厂。

紫外可见 (UV) 分光光度计, UV-240 型, 日本岛津; 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱, Avatar 360 型, Nicolet 公司, KBr 压片法。特性黏数用乌氏黏度计测得; 聚合物的比表面由 ST-2000 型比表面孔径测定仪 (N_2 吸附) 测得; 聚合物的玻璃化温度 T_g 和热稳定性有差热分析 (DSC)、热重 (TG) 分析测得, 采用 Netzsch STA449.C 型分析仪在 N_2 保护下进行测试, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 聚丙烯酸酯 (PA) 乳液的聚合

按 $m(\text{VAC}) : m(\text{HMAM}) : m(\text{MMA}) : m(\text{AA}) : m(\text{BA}) = 60 : 3 : 5 : 2 : 8$ 的比例, 一定量的调节剂, 部分去离子水及部分表面活性剂在乳化釜中进行预乳化约 1.5 h, 再取一定量的水 (共 610 g), 乳化剂 (表面活性剂共 15 g) 和取乳化釜中 30% ~ 40% 的乳液加入反应釜中, 再加入部分过二硫酸铵, 进行“种子”聚合, 控制反应釜温度为 $78 \sim 82^\circ\text{C}$, 逐步加入余下的乳液, 且间歇补加过二硫酸铵, 控制 3 h 内滴加完乳化釜中的乳液, 回流保温 1 h, 冷却, 得聚丙烯酸酯乳液, 测得其黏度为 $0.132 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 固含量为 37.77%。

1.3 聚丙烯酸酯 (PA)/ SiO_2 杂化材料的制备

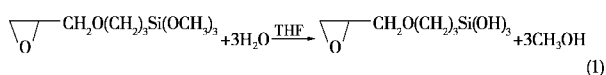
在 50 mL 烧杯中加入 5 mL 上述制备的乳液的 THF 溶液 ($0.1 \text{ g}/\text{mL}$), 0.5 mL KH-560 以及 25 mL THF 溶液剧烈搅拌 1 h, 得溶液 A。在另一烧杯中, 加入一定量的 TEOS, 加入 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 作水解催化剂及缩聚催化剂, 室温下水解, 得溶液 B。将溶液 B 与 A 混合, 搅拌 3 h, 得均匀透明的溶胶, 用塑料薄膜封口, 放置 5 d, 在膜上扎几个针孔, 使溶剂缓慢挥发, 成均匀透明的凝胶, 取出置于 105°C 真空干燥箱中干燥 24 h, 得产物。用对比法 (以活性炭作标准样, N_2 吸附) 测定比表面积为 $83.5805 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2 结果与讨论

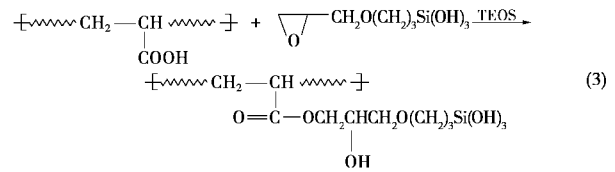
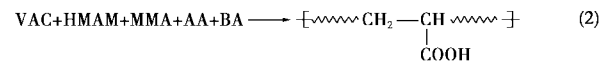
2.1 杂化材料制备的反应原理

聚丙烯酸酯 (PA) 与 KH-560 聚合形成有机-无机组分, TEOS 经水解/缩合形成无机网络 (SiO_2), KH-560 既能与 PA 聚合, 又能与 TEOS 缩合, 因而以化学键的形式将有机成分与无机成分连为一体, 有利于形成相态均一的凝胶, 并改善最终的复合材料的性能, 主要反应式见 (1) ~ (4)。

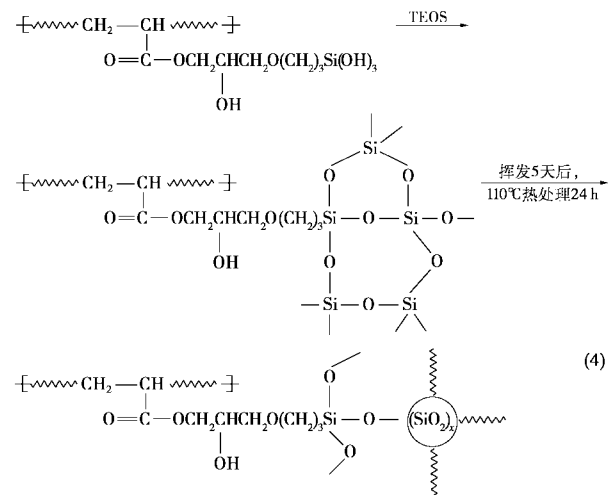
水解反应:



聚合反应:



缩合反应:



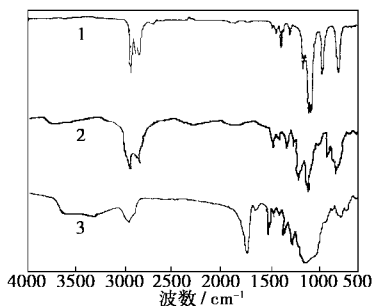
2.2 材料的光学性能

PA-(KH-560)/ SiO_2 杂化材料的透明度在可见光范围内达到 82.5%, 说明有机相与无机相间不存在宏观相分离。由于 PA 的羧基与 KH-560 的环氧基共聚合形成有机共聚物相, 而 KH-560 侧基上的三甲氧基的水解物与 TEOS 水解物发生缩聚, 从而形成以共价键相连的网络, 防止了宏观上相分离, 可改善含硅的聚丙烯酸酯类材料的光学性能。

2.3 材料的红外分析

以 KBr 压片法进行红外分析, 从图 1 可看出, $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处体系中有无机网络上未完全缩合的 Si-OH 的吸收峰。TEOS 的谱图中 Si-O-C₂H₅ 的 965 cm^{-1} 在杂化材料的谱图中已消失, 表明 TEOS 水解完全。在谱线 3 中 $1000 \sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现强吸收峰, 归属为 Si-O-C 和 Si-O-Si, 同时在 850 cm^{-1} 处也可观察到 Si-O 振动峰, 由此说明形成了无机网络。还可清楚地看到 1740 cm^{-1} 处 C=O 的伸缩振动峰在杂化材料中偏移至 1731 cm^{-1} , 向低频偏移, 可能是由于杂化材料中的 C=O 与无机网络中未完全缩合的 Si-OH 中的键之间存在氢键作用, 即有机相与无机相之间形成能互穿网络, 同时能观察到甲基的吸收峰为 $2896, 2956 \text{ cm}^{-1}$, -C-CH₃ 的吸收峰 1467 cm^{-1} , 证实了通过溶胶-凝胶法得到了含聚丙烯酸酯类的

有机无机杂化材料。



1—TEOS;2—KH-560;3—杂化材料

图1 TEOS、KH-560和杂化材料的红外光谱

2.4 材料的热性能表征

图2为氮气保护、升温速率10℃/min条件下杂化材料的热重曲线。

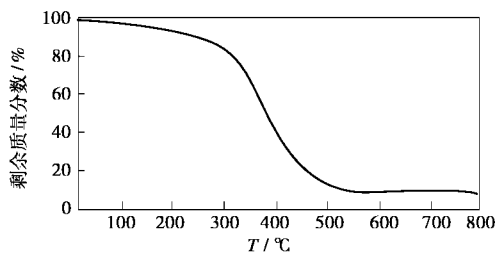


图2 杂化材料的热重曲线

由图2可看出,在150℃以前试样质量随温度缓慢降低,这是由于试样中微量的水以及有机物的挥发所造成的。在320℃时,热失重随温度迅速下降,这是有机物的热分解所致。在偶联剂KH-560存在下,材料中的交联网络和无机相限制了有机聚合物分子的链段的运动,要使有机分子链在加热过程中

断裂则需要更高的温度,这就改善了聚丙烯酸酯类的热稳定性,使得材料耐磨,兼具丙烯酸酯及有机硅优异性能。

利用TGA法^[10]研究了反应动力学:

$$\Delta \lg(d\alpha/dT)/\Delta \lg(1-\alpha) = -E \cdot (2.303R)^{-1} \cdot [\Delta T^{-1}/\Delta \lg(1-\alpha)] + n$$

式中 α 为样品的失重率, n 为反应级数,用最小二乘法拟合,得其拟合直线方程为:

$$\Delta \lg(d\alpha/dT)/\Delta \lg(1-\alpha) = 68.304\Delta T^{-1}/\Delta \lg(1-\alpha) + 2.1021$$

其相关系数 $r = 0.9999$,由直线的斜率得到活化能 $E = 1\,307.83\text{ J/mol}$,由直线的截距得到反应级数 $n = 2.1021$ 。

参考文献

- [1] Cho J W, Sul K I. [J]. Polymer, 2001, 42(2): 727 - 736.
- [2] Chan Cheng-Kuang, Peng Shu-Ling, Chu I-Ming, et al. [J]. Polymer, 2001, 42(9): 4189 - 4196.
- [3] Jitianu A, Gartner M, Zaharescu M, et al. [J]. Materials Science and Engineering C, 2003, 23: 301 - 306.
- [4] Cerveau G, Corriu R J P, Lepeyre C. [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1997, 548: 99 - 103.
- [5] Chiang Chin-Lung, Ma Chen-Chi. [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(11): 2219 - 2224.
- [6] Costela A, Garcia-Moreno I, Gomez C, et al. [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 369: 656.
- [7] Jaenicke S, Chuah G K, Lin X H, et al. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35 - 36: 143.
- [8] Moreau J J G, Michel W C M. [J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998, 178 - 180: 1073.
- [9] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 105.
- [10] Eli S. [J]. Journal of Physical Chemistry, 1958, 62: 394 - 397. ■

2004年《现代化工》增刊征订

《现代化工》编辑部已于2004年7月30日出版1期增刊。该期增刊共刊载论文69篇,其中“技术进展”28篇、“科研与开发”26篇、“工艺与设备”5篇、“环保与安全”5篇和“知识介绍”5篇,总页码235页。售价40元/本(含邮费),欲购请从速。《现代化工》订户5折优惠。

电话:总机 010 - 64444090/4095/4015,分机 837 ~ 842 传真:010 - 64437104

E-mail: mci@cheminfo.gov.cn

汇款请寄:北京安外小关街53号《现代化工》编辑部(100029)

请注明:现代化工2004增刊