

聚甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酰氧基倍半硅氧烷杂化膜的制备及其耐热性能

孙举涛

徐开杰

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室,青岛 266042) (山东省塑料研究开发中心,济南 250002)

摘要 采用水解-缩聚工艺,以 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH-570)为单体,以四甲基氢氧化铵为催化剂,合成出甲基丙烯酰氧丙基倍半硅氧烷(MSSO),并对 MSSO 的结构进行了表征。以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,制备出聚甲基丙烯酸丁酯/MSSO 杂化材料,并对所合成的杂化材料的结构和耐热性能进行了表征。结果表明,MSSO 参与了聚合反应,随着 MSSO 含量的增加,杂化材料的耐热性能提高。

关键词 甲基丙烯酰氧基倍半硅氧烷 聚甲基丙烯酸丁酯 杂化 耐热性能

倍半硅氧烷(SSO)是一类结构简式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ (R 为 H、烷基、芳基等有机官能团; $n = 4, 5, 6, \dots$) 的化合物。如果在 Si 上引入活性或功能性的基团 R 并与其它聚合物反应,将会形成一类全新结构和特殊性能的分子级的有机/无机杂化材料^[1-2]。有机/无机杂化材料是由无机和有机单体形成的共聚物,通过连接两种不同类型物质的特殊部位形成性能得到显著改善的新材料。利用这一技术可以制备强度、韧性俱佳的材料,使材料的性能远优于由传统的物理混合法所获得的材料性能,因而在光学、电子学、保护性膜及功能性材料等方面具有潜在的应用前景^[3-5]。一般采用溶胶-凝胶法制备有机/无机杂化材料,但这种方法比较复杂,而且得到的复合材料以微粒形式或凝胶的形式存在,力学性能比较差^[6]。而用 SSO 这类中间体可以方便地制备出不同结构和功能的聚合物纳米复合材料,目前这一领域的研究已经逐渐从结构材料转向功能材料。

聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)是一种综合性能优良的光学材料,以其为基材的有机/无机杂化材料具有优良的光学透明性及对玻璃基材的良好粘结力等性能,在先进功能薄膜、光学薄膜等方面具有十分广泛的应用前景^[7]。笔者以 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH-570)为单体,以四甲基氢氧化铵(TMAH)为催化剂,合成出甲基丙烯酰氧丙基倍半硅氧烷(MSSO),并制备了 PBMA/MSSO 杂化膜,对杂化膜的结构和耐热性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

KH-570: 曲阜市万达化工有限公司;

TMAH: 天津市瑞金特化学品有限公司;

异丙醇(IPA): 莱阳市双双化工有限公司;

PBMA: 天津市博迪化工有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO): 上海市埃彼化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nexus670 型,美国尼高力公司;

热分析仪: STA449C 型,德国 Netzsch 公司;

马弗炉: GT-MF 型,台湾高铁检测仪器有限公司。

1.3 PBMA/MSSO 杂化膜的制备

(1) MSSO 的制备

在装有搅拌机、滴液漏斗、温度计的反应容器中装入溶剂 IPA 120 mL、95% 的碱性催化剂 TMAH 水溶液 9.4 g。首先在滴液漏斗中装入 IPA 45 mL、KH-570 38.07 g,然后边搅拌边在 30℃ 将 KH-570 的 IPA 溶液于 30 min 内滴加完毕。滴加结束后,在未加热情况下搅拌 2 h。减压去除溶剂,经浓缩得到预水解产物。在预水解产物中加入少量的 TMAH 和溶剂甲苯,然后加热至 100 ~ 110℃,使甲苯在回流温度下回流 2 h,结束反应,经浓缩得到 MSSO。所得的 MSSO 为可溶于甲苯的无色粘性液体。

(2) PBMA/MSSO 杂化膜的制备

将 PBMA 溶液(质量比为 1 : 1 : 1 的乙酸丁酯、正丁醇和甲苯的混合溶剂)加热至 50℃,加入引发剂 BPO,然后加热到 85 ~ 90℃,搅拌 1 h。利用滴液漏斗将不同量的 MSSO 滴加到反应液中,搅拌 1 h,分别得到 PBMA/MSSO 质量比为 2 : 1、1 : 1、1 : 2 的淡黄色的 PBMA/MSSO 杂化溶液。然后采用浸膜提拉法

在载玻片上涂膜, 提拉速率为 27 cm/min。涂膜后的载玻片分别在 80℃ 固化 4 h 和 120℃ 固化 2 h, 得到 PBMA/MSSO 杂化膜。

1.4 性能测试

FTIR 分析采用 KBr 压片法, 46 次扫描;

热失重分析在氩气气氛中进行, 升温速率为 10℃/min, 测试温度范围为 30 ~ 600℃;

等温热失重分析在空气条件下, 在马弗炉中进行。

2 结果与讨论

2.1 MSSO 的 FTIR 分析

KH-570、MSSO 的 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, MSSO 在 $3100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个较宽的吸收峰, 这是杂化材料中未完全缩聚的 Si—OH 的伸缩振动吸收峰。在 1123 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰是 Si—O—Si 的不对称伸缩振动吸收峰。据文献报道^[8], 无规的有机硅聚合物在 $1100 \sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个宽广的吸收峰, 而规整的 SSO 的 Si—O—Si 不对称伸缩振动在这一区段的吸收峰比较尖锐, 这说明已经合成出 MSSO。

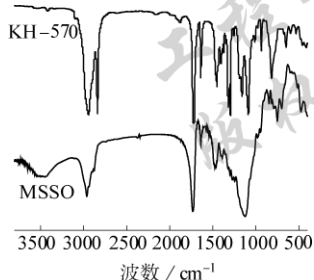


图 1 KH-570 和 MSSO 的 FTIR 谱图

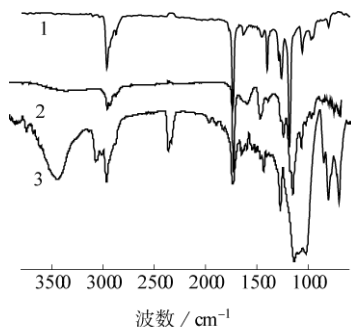
2.2 PBMA/MSSO 杂化膜的 FTIR 分析

将 PBMA/MSSO 杂化膜用甲苯抽提 48 h, 以除去未反应的 PBMA, 然后对杂化膜进行 FTIR 分析, 并与甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 和 PBMA 的 FTIR 谱图做对比, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, PBMA/MSSO 杂化膜在 3490 cm^{-1} 处出现了 Si—OH 中羟基的吸收峰, 在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处还出现了 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰, 这些吸收峰来自 MSSO。而与 BMA 和 PBMA 的谱图相比, 在 1240 cm^{-1} 和 1064 cm^{-1} 处, 伸缩振动的两个强特征吸收峰在杂化膜中也出现了, 这说明 MSSO 与 PBMA 发生了反应。

2.3 MSSO 用量对杂化膜耐热性能的影响

2.3.1 动态热失重分析

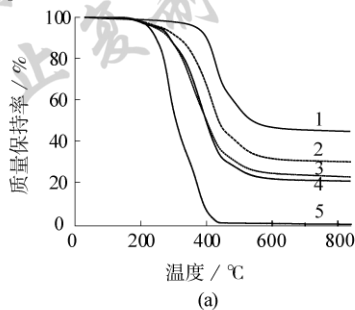
图 3 示出不同配比的 PBMA/MSSO 杂化膜, 以及 PBMA 和 MSSO 的热失重 (TG) 曲线和热失重微



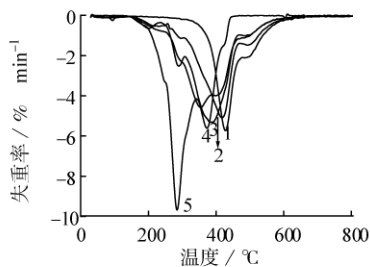
1—BMA; 2—PBMA; 3—PBMA/MSSO

图 2 BMA、PBMA 和 PBMA/MSSO 杂化膜的 FTIR 谱图

分 (DTG) 曲线。由图 3a 可知, PBMA 的起始热降解温度在 200℃ 左右, 而 MSSO 在 400℃ 左右才开始失重。PBMA/MSSO 杂化膜的起始热降解温度则介于 200 ~ 400℃, 且随着 MSSO 用量的增加, 杂化膜的起始降解温度随之提高, 且杂化膜在 600℃ 时的热失重也随之降低, 这说明 MSSO 的加入提高了杂化膜的耐热性。



(a)



(b)

1—MSSO; 2—PBMA/MSSO=1:2;

3—PBMA/MSSO=1:1; 4—PBMA/MSSO=2:1; 5—PBMA

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 3 PBMA/MSSO 杂化膜的 TG 曲线和 DTG 曲线

由图 3b 可以看出, PBMA 在 284.7℃ 处有一个明显的降解峰。而对于 PBMA 与 MSSO 质量比为 2:1、1:1 和 1:2 的杂化膜, 其降解峰的温度分别为 383.3℃、399.5℃ 和 417.5℃。这可能是由于 MSSO 的 Si—O 主链能够对相邻的高分子链起到一定的屏蔽作用, 从而提高体系的热稳定性。从图 3b 还可以看出, 杂化膜在 500℃ 左右处还有一个降解峰。这个降解峰不随着 MSSO 用量的变化而变化。这个降

解峰是由 MSSO 中的 Si—O—Si 键的断裂引起的。

总之,从 TG 和 DTG 曲线分析可以知道, MSSO 的加入提高了杂化膜的热稳定性,而且 MSSO 用量越高,杂化膜的热稳定性越高。

2.3.2 杂化膜的恒温热失重分析

为研究杂化膜在空气气氛中的恒温热稳定性,将杂化膜置于马弗炉中在 200℃ 和 250℃ 下加热不同时间后测试热失重,结果如图 4 所示。

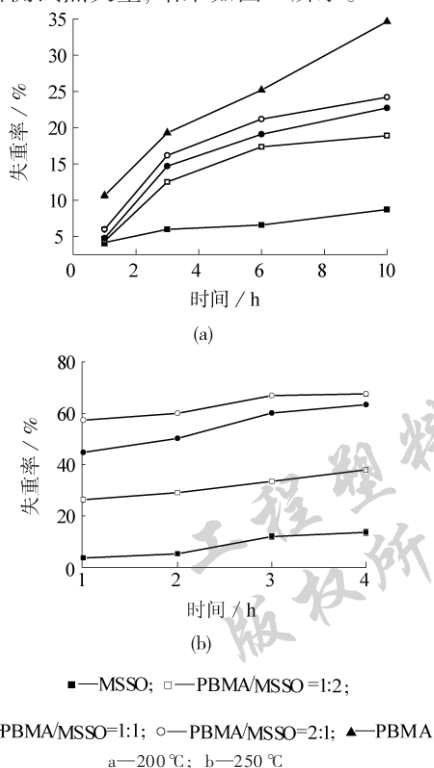


图 4 杂化膜在 200、250℃ 时的失重情况

由图 4a 可以看出,当温度为 200℃ 时,随着加热时间的延长,五个样品的失重率都随之增加。纯 MSSO 的失重率一直是最低的,且在加热 10 h 之后的热失重仅为 8.71%,这说明纯 MSSO 具有较好的热稳定性。纯 PBMA 的失重率始终是最高的,而且在加热时间范围内随加热时间的延长,热失重基本呈直线上升。杂化膜的热失重随 MSSO 用量的增加而减小,加热 10 h 后,与 PBMA 不同,杂化膜的热失重基本趋于一个稳定值。这可能是由于较长时间

后,杂化膜中的有机成分氧化降解基本完全,剩下无机的 SiO₂ 不再发生降解,因此热失重趋于平稳。由图 4b 可以看出,杂化膜在 250℃ 时的热失重曲线同图 4a 的趋势基本一致,这说明 MSSO 的加入提高了杂化膜在空气中的热稳定性,而且随着 MSSO 用量的增加,杂化膜的热稳定性能提高。

提高 MSSO 的用量可以提高杂化膜的耐热性能,但 MSSO 用量增加,杂化膜的成膜性能下降,对玻璃基材的粘结性能下降。试验发现,当 MSSO 与 PBMA 的质量比为 1:1 时,杂化膜既具有良好的成膜性,又具有较好的耐热性。

3 结论

以 KH-570 为单体合成出 MSSO,并制备了 PBMA/MSSO 杂化膜。随着 MSSO 用量的增加,杂化膜在惰性气体中的热失重减小,热分解峰值温度向高温方向移动,在空气中的热稳定性能提高。

参考文献

- [1] Sanchez C, Soler-Illia G J, Ribot F, et al. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3 061 - 3 083.
- [2] Antonucci J M, Fowler B O, Stansbury J W. Facile syntheses of acrylic organosilse-squioxanes for dental applications [J]. Polym Prepr, 1997, 38 (2): 118 - 119.
- [3] Kim K M, Keum D K, Chujo Y. Organic-inorganic polymer hybrids using polyoxazoline initiated by functionalized silsesquioxane [J]. Macromolecules, 2003, 36: 867 - 875.
- [4] 张启卫,章永化,陈宇明,等.聚甲基丙烯酸丁酯-二氧化硅杂化材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2003,19(5):197-200.
- [5] 张兴文,胡立江,吕祖舜,等.γ-(甲基丙烯酰氧)丙基倍半硅氧烷膜性能研究[J].材料科学与工艺,2004,12(1):49-51.
- [6] López D, Cendoya I, Torres F, et al. Preparation and characterization of polystyrene-based magnetic nanocomposites: Thermal, mechanical and magnetic properties [J]. Polymer Engineering and Science. 2001, 41 (11): 1 845 - 1 852.
- [7] 任洪波,张林,杜爱明,等.紫外光固化丙烯酸酯/二氧化硅杂化光学增透膜的研制[J].强激光与粒子束,2004,16(5):623-626.
- [8] 杜建科,杨荣杰.笼形八苯基硅倍半氧烷的合成及表征[J].精细化工,2005,22(6):409-411.

PREPARATION AND THERMAL PROPERTIES OF THE POLYBUTYLMTHACRYLATE/ (METHACRYLOXYPROPYL) SILSESQUOXANES HYBRID FILM

Sun Jutao

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Xu Kaijie

(Shandong Provincial Plastics R&D Center, Jinan 250002, China)

ABSTRACT Silsesquioxane containing methacryloxypropyl groups(MSSO) was synthesized by using methacryloxypropyltrimethoxysilane(KH-570) as monomer and tetramethyl ammonium hydroxide(TMAH) as catalyzer through hydrolysis-condensation method. And its structure was characterized by using infrared spectrum analysis(IR) . MSSO/polybutylmethacrylate(PBMA) hybrid films were synthesized by using MSSO as modified monomer and benzoperoxide (BPO) as initiator. The structure and thermal properties of the hybrid films were characterized by IR, thermogravimetric analysis(TG) and muffle test. The results showed that MSSO reacted with butylmethacrylate, and the thermal stability of hybrid films improved with the increase of MSSO's content.

KEYWORDS (methacryloxypropyl) silsesquioxanes, polybutylmethacrylate, hybrid, thermal property

TMB 系列聚丙烯 β 晶型成核剂赢得 上海赛科石化市场

日前,山西省化工研究院 TMB 系列聚丙烯 β 晶型成核剂产品经过历时一年多的配方设计研究、性能评价等工作,最终通过上海赛科石化公司的考察,正式要求订购产品。

TMB 系列聚丙烯 β 晶型成核剂项目是山西省化工研究院自主开发的创新成果,该项目于 2003 年通过中国石化组织的技术鉴定,2006 年获山西省科技进步二等奖。TMB 系列聚丙烯 β 晶型成核剂的突出特征是通过改变聚丙烯的结晶形态,赋予制品良好的冲击强度和热变形温度,并改善制品的可印刷性和可涂饰性。

测试结果表明,TMB 聚丙烯 β 晶型成核剂的 β 晶型转化率达到了 93% 以上,与碳酸钙填料具有良好的协同性,而且经多次热熔挤出并不影响改性效果,是聚丙烯通用塑料工程化改性不可多得优秀助剂。目前,TMB 系列聚丙烯 β 晶型成核剂已先后在新疆独山子石化、温州俊尔工程塑料公司、山东道恩工程塑料公司等国内知名企业推广应用,销售量逐年递增。上海赛科石化市场的开发成功将显著扩大 TMB 系列聚丙烯 β 晶型成核剂的销售规模。为满足快速增长的市场需求,该院现已将产能由原中试装置的 20 t/a 增加到 100 t/a。

(王克智)

中国 2011 年将统领世界 PVC 市场

据美国得州休斯顿消息称,再过不久,中国的大批新产能就将纷涌至世界 PVC 市场。

中国采用煤代替乙烯作为 PVC 原料的生产技术使国内产能大增,到 2011 年其 PVC 产能将达到 1 450 万 t。届时整个东北亚地区的 PVC 产能将超过 2 000 万 t,是其它任何地区的一倍以上。市场分析师 Brien 在世界石化大会上说:“中国正是大批新产能的来源地。”Brien 是总部位于美国休斯顿的 CMAI 公司的氯碱和乙烯基全球业务主管。Brien 补充道:“虽然增长主要来自管材和配件方面,但几乎所有的最终用途都显示出强劲的增势。到 2011 年,中国将基本实现 PVC 的完全自给自足。”

过去中国一直是世界最大的 PVC 进口国。1999~2001 年,国内使用的近一半 PVC 都依赖进口。2001~2004 年,中国每年都要从国外进口 180 多万 t 的 PVC 材料。

Brien 说,在 2006~2011 年间,中国将有 90% 的 PVC 新厂建成投产,这样亚洲其它国家的 PVC 生产商就不得不减少产量或到中欧和印度开拓新市场。

中国采用以煤为原料的电石乙炔技术来生产 PVC,这使其在使用自产原料时很有竞争力。但 Brien 告诫说,能源价格的下跌会使煤原料工艺的优势荡然无存,传统的乙烯原料则由原油或天然气制成。他说,45 美元左右的石油价格将把基于乙烯的 PVC 生产成本降低。

Brien 说,2006~2009 年,中国所有的 PVC 新产能最终将使亚洲原料的利润空间缩小。同样的情况也将在北美重现,只是幅度没有中国那么大。这一地区已经投入的 PVC 新产能超过 90.7 万 t。预计 2007~2010 年北美国家的 PVC 投资回报率将出现下跌。西欧市场的利润空间也将下降。

(中聚网)

拜耳材料拟在上海建玻纤 PC 项目

拜耳材料科学(BMS)计划在上海漕泾新建一个 5 000 t/a 玻纤聚碳酸酯(PC)项目,该项目将与现有的 4 万 t/a PC 复合装置整合在一体,预计将于今年下半年投产。2006 年,中国 PC 需求达到 70 万 t,今后几年预计将年增 7%~8%,而亚洲占全球 PC 消费量的近 25%。

(中聚网)

东华大学研制出高强度高模量纤维

一根看似普通的纤维绳,能够承受的最大重量将是同样粗细钢丝绳的 8 倍。记者日前从东华大学获悉,经过 20 多年的攻关,该校化纤所与中纺投资公司合作,批量纺出了世界上强度最高的高强高模聚乙烯纤维,打破了美国和荷兰长期对这一技术领域的垄断。

这种纤维具有轻质、耐腐蚀、耐光、耐疲劳等优良性能,如果用一把不锈钢剪刀剪它,在连续剪裁一分钟后刀口会钝化。“高强高模聚乙烯纤维产业化”项目第一完成人刘兆峰教授介绍说,该纤维主要可用于航空航天、国防军工等领域。由它制成的防弹服质量比传统防弹衣更加轻薄,防弹性能更强。此外,这种高强度纤维还可以制造高强度绳缆,在农业、海洋开发及其它领域都有广阔的应用前景。

这种高强度纤维目前全球年产量仅 1 万 t 左右,是世界范围内的稀缺物资。课题组人员从 1985 年开始钻研,逐步攻克从纺丝到拉伸工艺一系列技术难题,并全部采用国内市场上能采购的国产原料,实现此种高强度纤维全部国产化。我国的年产量目前可达 3 000 余吨。

东华大学化纤所目前又将目标瞄准了高强芳纶和 PBO 纤维,并已进入中试阶段。这两种纤维耐高温性能极强,目前仅有美国和日本能够生产,同样在航空航天、国防军工等领域具有极大的应用空间。

(改盟网)