

PMMA-ZrO₂ 等有机无机杂化材料的制备与表征

蒋葵阳 张 隽 桂琳琳

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

摘要 以烯丙基乙酰丙酮作为偶联剂应用溶胶凝胶法制备了一系列均匀透明的 PMMA-ZrO₂ 等有机无机杂化材料. 利用 UV, IR 对其制备过程进行了研究, 并测定了所得杂化玻璃的 TGA 性质.

关键词: 有机无机杂化材料, 甲基丙烯酸甲酯, 醇盐前体, 烯丙基乙酰丙酮, 溶胶凝胶方法

新型材料在新技术的发展中一直起着举足轻重的作用. 有机无机杂化材料因能集有机高聚物和无机陶瓷材料两者的优点于一身, 因此近年来越来越受到人们的重视^[1-3]. 由于溶胶-凝胶法能在较低的温度下形成无机骨架, 易于成型和掺杂, 这就为合成有机无机杂化材料提供了一种新方法^[4]. 有机无机杂化材料根据有机组分与无机组分之间有无化学键联的情况可分为两大类, 第一类有机组分与无机组分之间没有键联系的, 在胶凝过程中容易发生分相, 而对于第二类有化学键键合的, 性质则比较稳定且有可能改善材料的机械性能、介电性、光学性质等^[5], 从而获得具有某些特殊功能的新型材料. 有机组分与无机组分键合的方式有共价键、配位键、离子键, 其中共价键主要应用于硅、锡、铅等碳族元素, 而其它的金属主要通过配位键和离子键(羧酸盐)的形式同有机组分相连接. 最常用的配位剂是 β -二酮类化合物, 通过其取代基上的官能团(如双键)则可以与其它的有机组分反应相连. 本论文在张隽等人^[6]的工作基础上, 以 Si, Ti, Zr, Al 的醇盐作为水解前体, 烯丙基乙酰丙酮作为偶联剂, 通过配位键和自由基聚合反应将有机组分聚甲基丙烯酸甲酯和无机组分 M₂O₃(M = Si, Ti, Zr, Al) 相连, 制得了一系列均匀透明的有机无机杂化玻璃, 并对它们的结构和性质进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Si(OC₂H₅)₄: 北京旭东化工厂, 分析纯, 含量 >98%

Ti(OCH(CH₃)₂)₄: Aldrich Chemical Company, Inc., 含量 ~ 97%

Zr(O(CH₂)₃CH₃)₄: Aldrich Chemical Company, Inc., 含量 ~ 80%

Al(OCHC₂O₅-CH₃)₃: Fluka Chemika, 含量 ~ 51%

烯丙基乙酰丙酮按文献^[7]合成, 甲基丙烯酸甲酯和过氧化苯甲酰(BPO)使用前预先精制, 无水乙醇和无水异丙醇事前经除水处理.

1996-09-03 收到初稿, 1996-11-11 收到修改稿. 联系人: 桂琳琳.

红外光谱 (IR) 在 Nicolet 公司的 Magna-IRTM750 光谱仪上进行. 紫外-可见光谱 (UV) 在 General TU-1221 紫外-可见分光光度计上进行. 热重分析 (TGA) 在杜邦公司 1090 热分析仪上进行, 升温速率为 10deg·min⁻¹, 在氮气的保护下进行.

1.2 有机无机杂化玻璃的制备

在手套箱中按摩尔比 1:2 将金属醇盐前体 M(OR)_n (M=Si, Ti, Zr, Al) 与烯丙基乙酰丙酮 (AAA) 混合均匀, 放置半小时后, 滴加一定浓度的 HNO₃ 与无水乙醇 (或无水异丙醇) 的混合溶液. 室温搅拌 24 小时后, 加入一定量的甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 并加入单体量千分之一的过氧化苯甲酰 (BPO) 作为引发剂, 搅拌半小时后, 通 N₂ 气 5 分钟, 密闭, 放入 60 °C 恒温烘箱中进行自由基聚合反应, 直至形成凝胶, 然后打开容器盖挥发溶剂而得到最终的杂化玻璃. 具体的制备条件见表 1. 对于 Zr, Al 体系, 其醇盐前体事先分别用无水乙醇、无水异丙醇稀释.

表 1 各杂化玻璃的制备条件

Table 1 The preparation conditions of the hybrid glasses

PMMA-SiO ₂		PMMA-TiO ₂		PMMA-ZrO ₂		PMMA-Al ₂ O ₃	
Chemicals		Chemicals		Chemicals		Chemicals	
Si(OC ₂ H ₅) ₄	1.0g	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	1.4g	Zr(O(CH ₂) ₃ CH ₃) ₄	1.4g	Al(OCHC ₂ H ₅ CH ₃) ₃	2.4g
AAA	1.4g	AAA	1.4g	AAA	0.8g	AAA	1.4g
2mol·L ⁻¹ HNO ₃	0.2mL	2mol·L ⁻¹ HNO ₃	0.2mL	2mol·L ⁻¹ HNO ₃	0.15mL	4mol·L ⁻¹ HNO ₃	0.2mL
C ₂ H ₅ OH	2mL	C ₂ H ₅ OH	2mL	C ₂ H ₅ OH	4mL	(CH ₃) ₂ CHOH	9mL
MMA	5.3mL	MMA	3.2mL	MMA	1.2mL	MMA	3.2mL

2 结果与讨论

以烯丙基乙酰丙酮作为偶联剂将有机组分与无机组分相连是本实验室首次报导的, 文献^[6]中叙述了以 AAA 为偶联剂的 TiO₂-PMMA 杂化玻璃的制备过程, 在此工作基础上, 我们将它推广应用到 Si, Zr, Al 体系上, 制得了相应的透明的杂化玻璃. 因本实验中烯丙基乙酰丙酮能否以配位键的形式将有机组分聚甲基丙烯酸甲酯与无机骨架相连是其关键, 为此我们对 Si, Ti, Zr, Al 中心粒子与烯丙基乙酰丙酮 (以下简称 AAA) 的配位情况进行了研究. 首先从实验现象看, Si(OC₂H₅)₄ 与 AAA 混合后溶液颜色无变化, 而 Ti(OCH(CH₃)₂)₄, Zr(O(CH₂)₃CH₃)₄, Al(OCHC₂H₅CH₃)₃ 与 AAA 的混合液则由无色变为黄色或溶液颜色加深, 由此可初步判断, 后三者与 AAA 之间发生了相互作用. 各醇盐前体与 AAA 混合前后的 UV 吸收峰的变化也证明了这一点. 图 1 分别是 (A) 金属醇盐前体和 (B) 混合物的 UV 吸收曲线, 各样品分别用无水乙醇 (或无水异丙醇) 稀释, 并用相应空白溶剂作参比. AAA 由于其 π 电子的跃迁, 在 UV 中有两个吸收峰 213.0nm, 288.0nm, 而各醇盐前体在 260nm 以后无吸收, 所以可以以 AAA 的第二个峰作为标度. Si(OC₂H₅)₄ 与 AAA 混合物的 UV 谱图与 AAA 的相差无几, 各峰位无变化, 仅因浓度不同而各峰的强度稍有不同. 而 Ti(OCH(CH₃)₂)₄, Zr(O(CH₂)₃CH₃)₄, Al(OCHC₂H₅CH₃)₃ 与 AAA 混合物的 UV 谱图中 AAA 的第二个峰均发生了红移 (Ti 体系中原料 Ti(OCH(CH₃)₂)₄ 的吸收峰很强, 因此此峰不太明显, 表现为一矮峰), 各峰位的数值见表 2. 说明由于后三者与 AAA 的相互作用致使 π 电子周围的环境发生了变化, 从而导致吸收峰位的改变.

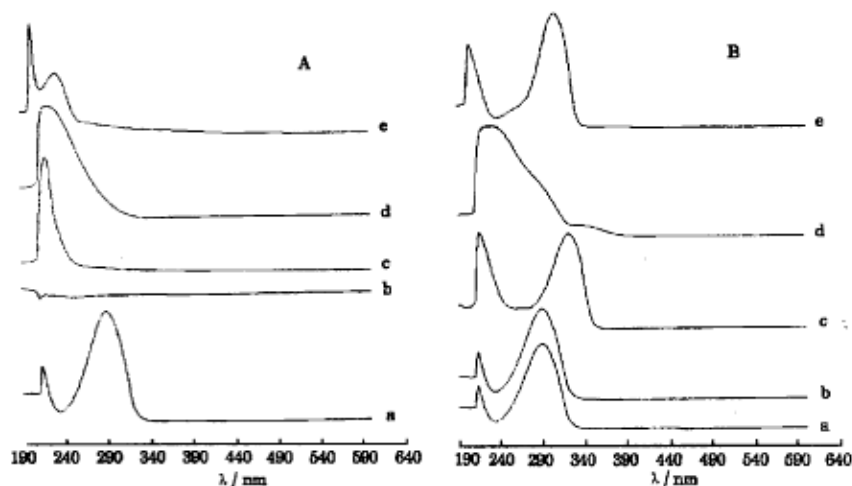


图 1 金属醇盐-AAA 混合前后的 UV 吸收谱图

Fig.1 Absorption spectra of the samples of AAA and metal alkoxide before and after mixing

A) before mixing; B) after mixing

a)AAA; b)Si-AAA; c)Zr-AAA; d)Ti-AAA; e)Al-AAA

表 2 金属醇盐-AAA 混合物 UV 吸收峰峰值

Table 2 Spectral parameters of the mixtures of metal alkoxide and AAA

	AAA	Si-AAA	Ti-AAA	Zr-AAA	Al-AAA
λ_{II} /nm	288.0	288.0	335.0	321.0	305.0
$\Delta\lambda_{II}$ /nm	/	0	47.0	33.0	17.0

β -二酮类化合物中的两个羰基可以与金属醇盐中的中心粒子形成稳定的配位键,从而起到化学修饰的作用,可以对醇盐前体的水解和缩合反应进行调控,使溶胶凝胶时间明显延长^[8]. 在其它条件都相同的情况下,我们测定了四种金属醇盐在有 AAA 时的凝胶时间(t_{gel}), Si 体系在两种情况下, t_{gel} 差不多,均为 2-3 天;而 Ti, Zr, Al 体系在有 AAA 时, t_{gel} 为 4-10 天;无 AAA 时,醇盐中只要一加入 HNO_3 与无水乙醇(或无水异丙醇)的混合液,几分钟后就立即胶凝,甚至一滴入就立即产生沉淀,根本无法进行下一步的有机掺杂,也就是说,AAA 对 Ti, Zr, Al 进行了化学修饰,使之胶凝过程变慢,而对 Si 无此作用.

为了进一步证实 AAA 与 Si, Ti, Zr, Al 四个体系的作用情况,我们对这四个体系的制备过程进行了 IR 研究,图 2(A)、(B)、(C)分别为金属醇盐 $M(OR)_n$ ($M=Si, Zr, Al$)(a)、金属醇盐与 AAA 混合物(b)、混合物水解 24 小时(c)、最终杂化玻璃(d)的红外谱图, Ti 体系的 FTIR 谱图见文献^[6]. 纯 AAA 的羰基伸缩振动峰有三个,分别在 $1726, 1701, 1608cm^{-1}$, 其碳碳双键的伸缩振动峰在 $1639cm^{-1}$, 而与金属醇盐形成了配位键后,则会在 $1580-1602cm^{-1}$ 生成一个或一组新峰^[9]. 由图 2(A)、(B)、(C)可见, Si 体系中羰基的振动在 $1580 \sim 1602cm^{-1}$ 无峰,而 Ti, Zr, Al 则相反,且此新峰在水解 24 小时乃至最终得到的杂化玻璃中虽然强度有

所减弱,但仍一直存在 (Zr 体系在最终杂化玻璃阶段此峰发生了位移,可能是配位形式发生了变化所致,对此还有待于进一步的验证).因此 AAA 与 Ti, Zr, Al 中心粒子的确形成了配位键,且此配位键比较稳定,从而达到了我们以之作为桥联将无机骨架与有机链 PMMA 连接起来的目的.

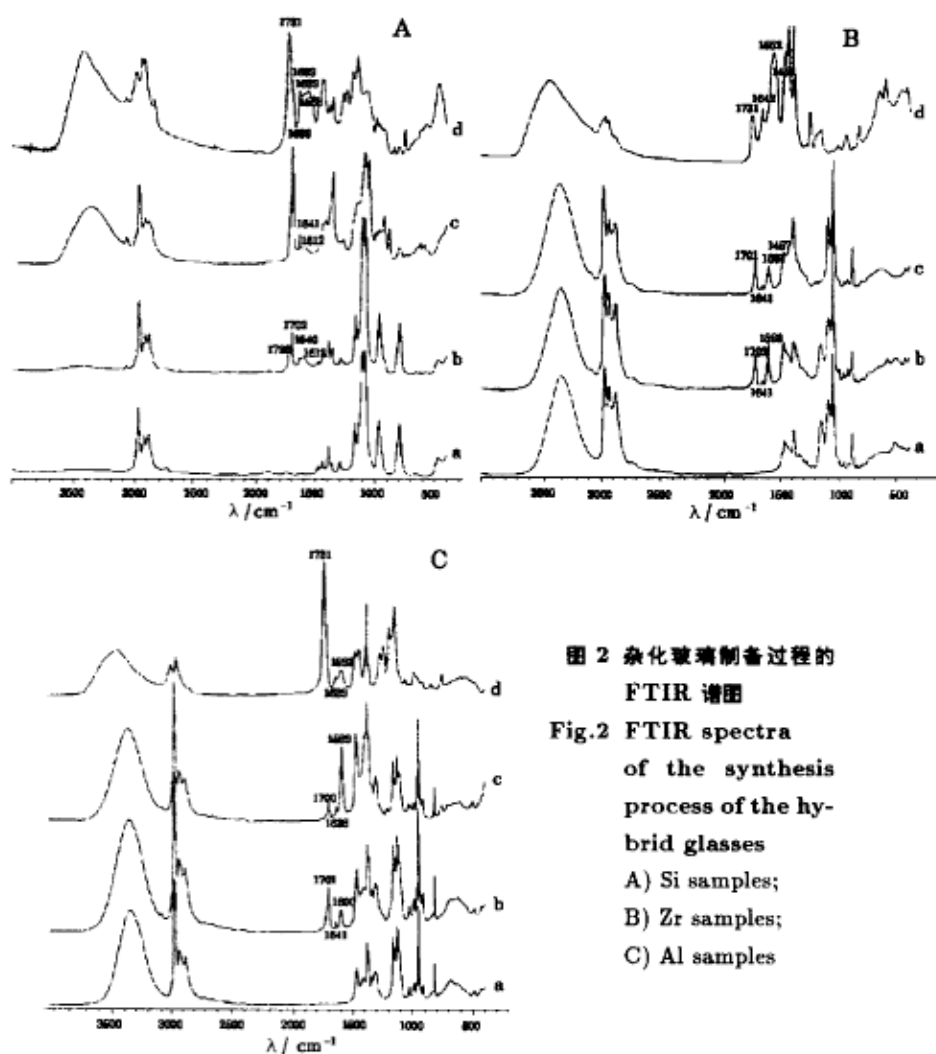


图 2 杂化玻璃制备过程的 FTIR 谱图
Fig.2 FTIR spectra of the synthesis process of the hybrid glasses
A) Si samples;
B) Zr samples;
C) Al samples

利用 TGA 对杂化玻璃的热稳定性进行了考察.图 3(A) 为各杂化玻璃的 TGA 曲线,同纯的聚甲基丙烯酸甲酯相比,杂化玻璃的热稳定性均有明显提高,分解温度提高了 38 ~ 62 °C.因体系不同,各热稳定性的提高程度有所不同,其中 Zr 体系具有最好的热稳定性.为考察 AAA 在其中的作用,我们制备了无 AAA 的 SiO₂, TiO₂, ZrO₂-PMMA 杂化玻璃,此时 Ti, Zr 体系的溶剂用量比相同体系的大 2-3 倍,且所制得杂化玻璃均不透明. Al 体系太易水解,而未成功.图 3(B) 为无 AAA 时的杂化玻璃的 TGA 曲线,将之与图 3(A) 中的相应曲线比较可见, Si 体系无 AAA 时的热稳定性不象有 AAA 时那样有明显提高,此时的 TGA 曲线几乎与纯 PMMA 的完全重合; Ti, Zr 体系虽说无 AAA 时热稳定性也有较大的提高,但仍比有 AAA 时差了很多.上

述情况据我们推测可能是由于有机组分与无机骨架间存在着下述几种相互作用,致使有机组分可以在比较高的温度下才失去而造成的。(1)在有机无机杂化体系存在着有机链与无机骨架之间的物理相互作用,致使杂化体系的热稳定性普遍提高;(2)MMA 中羧基与 Ti, Zr 仍有一定作用,造成 Ti, Zr 体系在无 AAA 时热稳定性仍有较明显的提高;(3)AAA 中的两个羧基可以与未完全缩聚的羟基间形成氢键,此作用在 Si 体系中占主导地位;(4)AAA 羧基的强配位作用,造成 Ti, Zr 体系在有 AAA 时比无 AAA 时的热稳定性好。总之,AAA 对杂化玻璃的透明度和热稳定性的提高均有很大的贡献,它是一种将有机组分与无机组分相连的较好的偶联剂。

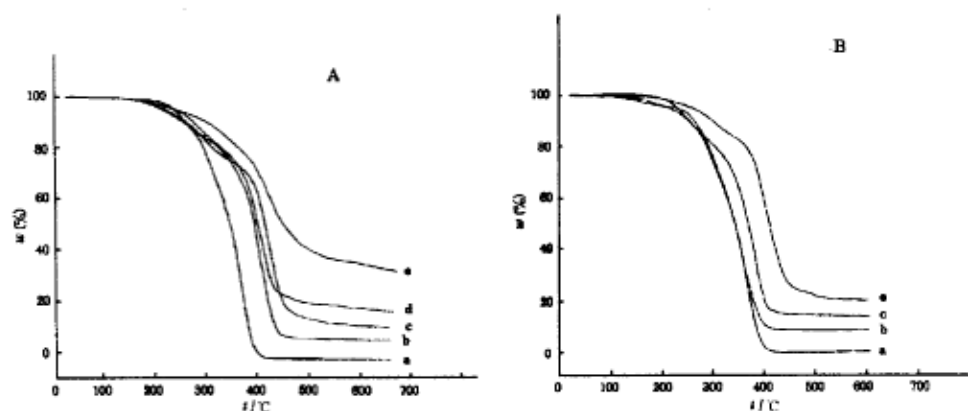


图 3 杂化玻璃样品的 TGA 谱图

Fig.3 TGA spectra of the hybrid glasses

A) TGA spectra of the hybrid glasses with AAA; B) TGA spectra of the hybrid glasses without AAA

a)PMMA; b)PMMA-SiO₂; c)PMMA-TiO₂; d)PMMA-Al₂O₃; e)PMMA-ZrO₂

对于 Si, Ti^[6], Zr 体系,本实验室已制得了一系列具有不同有机无机组分含量的以 AAA 为偶联剂的透明的杂化玻璃, Si 体系在有机含量从 79.90% 到 96.43%, Ti 体系从 61.91% 到 84.28%, Zr 体系从 35.87% 到 66.61% 均能得到透明的杂化玻璃. 这些杂化玻璃的性质研究正在进行中.

参 考 文 献

- 1 Huang H, Orler B, Wilkes G L. *Polym. Bull.*, 1985, 14:557
- 2 Philipp G, Schmidt H. *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, 63:283
- 3 Wang B, Wilkes G L, Smith C D, et al. *Polym. Commun.*, 1991, 32:400
- 4 Schmidt H K. *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties*. Ed. Laine R M, Kluwer Academic Publisher, 1992. p.297
- 5 Wojcik A B, Klein L C. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, 2(1/2/3): 115
- 6 张 隽, 罗胜成, 桂琳琳, 唐有祺. *物理化学学报*. 1996, 12(4): 289
- 7 Davis R B, Hurd P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77:3284

8 Sanchez C, Livage J, Henry M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100:65

9 Leautic A, Babonneau F, Livage J. *Chem. Mater.*, 1989, 1:240

Synthesis and Characterization of PMMA-ZrO₂ (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) Organic-Inorganic Hybrid Materials

Jiang Kuiyang Zhang Jun Gui Linlin

(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Poly(methyl methacrylate)-ZrO₂(SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) hybrid glasses have been synthesized through Sol-Gel process by using allyl acetylacetonate as coupling agent. Alkoxide precursor modified with allyl acetylacetonate was hydrolyzed to produce an inorganic network, and then poly(methacrylate) (PMMA) chains formed *in situ* through a radical polymerization were chemically bound to the forming inorganic network to synthesize a hybrid glass. Several transparent hybrid glasses have been obtained. The synthesis process was investigated by FTIR and UV spectroscopies, and the results demonstrated that acetylacetonate groups were bound to titanium(aluminium, zirconium) in the process of preparation and the final hybrid glasses, but they didn't to silicon. The results of TGA showed that the thermal stabilities of these hybrid materials were considerably improved compared with pure PMMA. Among them, the hybrid glass containing zirconia had the best thermal stability.

Keywords: Organic-inorganic hybrid materials, Poly(methyl methacrylate)(PMMA), Alkoxide precursor, Allylacetylacetonate(AAA), Sol-gel method