

大分子改性剂 St/MAPTMS 的合成及性能研究

程国君¹ 陈晨¹ 郑安雄² 章健¹

(1.安徽理工大学材料科学与工程学院,淮南 232001;2.浙江中宁硅业有限公司,衢州 324005)

摘要 大分子改性剂是多种单体聚合成的产物,具有结构多样、官能团种类多的特征,应用领域广。以二甲苯为溶剂, γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(MAPTMS)和苯乙烯(St)为单体,以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂,十二烷基硫醇(DMP)为链转移剂,通过两步自由基聚合法合成大分子改性剂。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、热失重分析、差示扫描量热法对产物进行了分析,并经过核磁共振氢谱计算出相对分子质量。热分析表明产物具有良好的热稳定性,适用于橡塑体系的改性。

关键词 两步聚合法,大分子改性剂,活性聚合,共聚物

Synthesis and performance research of macromolecular modifier St/MAPTMS

Cheng Guojun¹ Chen Chen¹ Zheng Anxiong² Zhang Jian¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001;2.Zhejiang Zhongning Silicon Industry Co.,Ltd.,Quzhou 324005)

Abstract Macromolecular modifiers are the products from polymerization of various monomers, which has a variety of structure and functional groups and wide application field. The macromolecular modifiers were successfully synthesized *via* two-step free radical polymerization with γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane (MAPTMS) and styrene (St) as monomers, dibenzoyl peroxide (BPO) as initiator and dodecyl mercaptan (DMP) as chain transfer agent in dimethylbenzene. The products were analyzed by infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The molecular weight was calculated by H-NMR. Thermal analysis showed that the products had good thermal stability, and which was suitable used for the modification of rubber and plastics.

Key words two-step radical polymerization, macromolecular modifier, active polymerization, polymer

大分子表面改性剂是相对分子质量在 5000 以上的双亲型聚合物,与小分子改性剂相比,它具有结构多元化、相对分子质量可控、含有多样活性官能团、功能多样性等优点,在工业和商业上得到大量的应用。常见的合成大分子改性剂方法有开环聚合、基团转移聚合、原子转移自由基聚合、可逆加成断裂-链转移聚合等。但是这些方法在使用方面又存在某些缺陷,比如,开环聚合反应针对的是环状反应物,限制了其应用范围。而原子转移自由基聚合存在铜离子去除不完全的问题^[1-4]。与其他方法相比,活性自由基聚合法具有操作简单、原料适用广的特点。

γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷

(MAPTMS)是常用于对材料表界面进行改性的硅烷类改性剂,在二氧化硅、纳米氮化硅以及橡胶复合物改性方面应用较广^[5-10]。但由于 MAPTMS 分子链相对小,对材料的性能改善效果不是很明显,而大分子改性剂在复合材料性能改善方面表现出一定优势^[3]。

本研究采用活性自由聚合法,选取苯乙烯(St)和 MAPTMS 作为反应单体,成功合成出 St/MAPTMS 共聚物。通过傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪对共聚物的结构进行表征;利用差示扫描量热法和热失重分析对大分子改性剂的热性能进行分析,评价了大分子改性剂对粉体表面性能的改善效果。

基金项目: 高校优秀青年人才支持计划(gxyq2017006);安徽省博士后基金(2016B122);安徽省自然科学基金(1608085MB25)

作者简介: 程国君(1979-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事高分子材料改性及复合材料界面结构调控研究。

1 实验部分

1.1 原料

MAPTMS(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),使用前用分子筛进行除水处理;St(分析纯,西陇化工股份有限公司),使用前减压蒸馏,除去水分和阻聚剂;二甲苯(分析纯,上海中泰化学试剂有限公司),使用前用分子筛进行除水处理;甲醇(分析纯),天津博迪化工股份有限公司;十二烷基硫醇(DMP),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;过氧化苯甲酰(BPO,分析纯,天津市光复精细化工研究所),使用前进行 2 次重结晶;分子筛钠-A 型,国药集团化学试剂有限公司;纳米 Si 粉,平均粒径 100nm,浙江中宁硅业有限公司。

1.2 大分子改性剂 St/MAPTMS 的合成

实验过程中采用两步加料法投料。将带有恒压滴液漏斗的三口烧瓶置于磁力搅拌油浴锅中,将一定量的 St、MAPTMS、BPO 以及二甲苯溶液放入三口烧瓶中,然后将另一批 St、MAPTMS、BPO、二甲苯溶液以及 DMP 放入恒压滴液漏斗中,通氮气 30min 以除去漏斗内的空气。在相应温度内,使单体反应 1h,然后打开恒压滴液漏斗,缓慢滴加混合

表 1 原料配方

原料 序号	第一次加入量				第二次加入量			
	St/ g	MAPTMS/ g	BPO/ g	DMP/ g	St/ g	MAPTMS/ g	BPO/ g	DMP/ g
1	7.5	3.5	0.1	0	7.5	3.5	0.1	0.1
2	7.5	3.5	0.2	0	7.5	3.5	0.2	0.1
3	7.5	3.5	0.4	0	7.5	3.5	0.4	0.1
4	7.5	3.5	0.8	0	7.5	3.5	0.8	0.1
5	7.5	3.5	1.0	0	7.5	3.5	1.0	0.1
6	7.5	3.5	1.0	0	7.5	3.5	1.0	0.2
7	7.5	3.5	0.1	0	7.5	3.5	0.1	0.4
8	7.5	3.5	0.1	0	7.5	3.5	0.1	1.0
9	7.5	3.5	0.1	0	7.5	3.5	0.1	0.1
10	7.5	3.5	0.2	0	7.5	3.5	0.2	0.1
11	7.5	3.5	0.4	0	7.5	3.5	0.4	0.1
12	7.5	3.5	0.8	0	7.5	3.5	0.8	0.1
13	7.5	3.5	1.0	0	7.5	3.5	1.0	0.1
14	7.5	3.5	1.0	0	7.5	3.5	1.0	0.2
15	7.5	3.5	0.1	0	7.5	3.5	0.1	0.4
16	7.5	3.5	0.1	0	7.5	3.5	0.1	1.0

注:1—8 号原料反应温度为 80℃;9—16 号原料反应温度为 90℃。

液,在 1h 内滴完。整个反应持续 4h,反应过程中使混合液一直处在氮气保护的环境中。反应结束后,产物用过量甲醇析出、过滤,真空干燥。原料配方见表 1。

1.3 性能测试

采用傅里叶变换显微红外光谱联用仪(FT-IR, VERTEX 80 + HYPERION 2000 型, Bruker 光谱仪器亚太有限公司)表征样品结构,样品经溴化钾压片,其中液体单体 MAPTMS 涂覆在溴化钾薄片表面,以 $4\text{cm}^{-1}/\text{s}$ 的扫描速率进行扫描测试;全数字化核磁共振氢谱仪($^1\text{H-NMR}$, AV400 型,瑞士 Bruker 公司),以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标,在 400.1MHz 下测试;样品的热性能通过差示扫描量热分析仪(DSC, Q2000 型,美国 TA 公司)和热重分析仪(TGA, STA 449F3 型,德国耐驰公司)进行表征,氮气保护,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度分别为 $-40\sim 200^\circ\text{C}$ 和 $50\sim 700^\circ\text{C}$;接触角与表面自由能成一定的反比,改性前后纳米 Si 粉的表面润湿性通过动静态接触角测定仪(SL200C 型,美国科诺公司)在室温下测定。样品经压片成型,通过纯水滴定样品片表面,通过调节基线自动给出接触角值,从而直接反映纳米粒子表面自由能的趋势。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 St、MAPTMS 以及大分子改性剂 St/MAPTMS 的 FT-IR 谱图。从图可以看出: $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 附近为 $-\text{CH}_3$ 的振动吸收,产物与纯 St 在 3030cm^{-1} 处均有 $\text{Ar}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收;在 $1700\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 和 $1460\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 附近分别存在苯环的弯曲振动吸收和苯环的骨架振动吸收。纯 MAPTMS 在 1720cm^{-1} 处有 $-\text{C}=\text{O}$ 的特征峰,而产物在 1720cm^{-1} 处也有 $-\text{C}=\text{O}$ 的特征峰;产物和 MAPTMS 在 $1000\sim 1080\text{cm}^{-1}$ 处均具有明显的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰,这表明 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 在聚

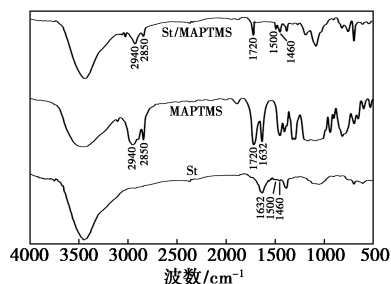


图 1 St、MAPTMS 以及 St/MAPTMS 的 FT-IR 谱图

合反应过程中没有发生任何化学反应,所以该过程是聚合反应而不是水解反应。同时从图中也可以看出,St 和 MAPTMS 在 1632cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键在产物中均未出现,由此也从侧面可以证明双键进行了自由基聚合反应^[11-14]。

2.2 ^1H -NMR 分析

采用 ^1H -NMR 进一步对共聚产物 St/MAPTMS 进行分析并验证 FT-IR 结果的准确性。图 2 为大分子改性剂样品 4 的 ^1H -NMR 谱图。从图可以看出:化学位移 $\delta=7.0\sim 7.2$ 对应聚合产物苯环上的 a_1 、 b_1 和 c_1 位 H 的化学位移,相比 St 中苯环的 H 的位移, a_1 、 b_1 、 c_1 向高场移动。这是因为 MAPTMS 上乙烯基端的诱导效应,导致 St 上乙烯基中 H 的化学位移向高场移动^[15]。 d_1 、 e_1 、 f_1 位 H 的化学位移也向高场迁移,分别是 $\delta=2.6$ 、 $\delta=2.3$ 、 $\delta=2.2$;同理,聚合产物 MAPTMS 乙烯基端的 j_1 、 l_1 、 k_1 位 H 受 St 端影响大,化学位移 $\delta=2.0$ 、 $\delta=1.2$;而丙基段 m_1 、 n_1 、 o_1 离聚合中心较远,化学位移相对没有变化,分别为 $\delta=4.1$ 、 $\delta=1.9$ 、 $\delta=1.2$;而硅氧烷基团的 H 由于远离聚合中心,受影响较小,因此,化学位移基本没有变化, $\delta=3.5$ 。从分析得知,St 和改性剂 MAPTMS 通过两步自由基聚合成功合成出大分子改性剂 St/MAPTMS^[16-18]。

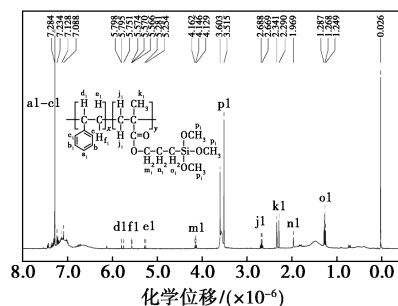


图 2 大分子改性剂样品的 ^1H -NMR 谱图

2.3 相对分子质量计算

因产物结构中含有 $\text{Si}-\text{O}$ 等基团,其在四氢呋喃中的溶解度不高,难以通过凝胶渗透色谱仪进行相对分子质量测定。因此,根据产物的 ^1H -NMR 谱图,对其进行端基分析以便计算产物的相对分子质量。首先,分别计算出重复单元上的积分强度;然后对端基的 H 进行积分,两者之比为重复单元聚合度;最后根据重复单元的相对分子质量和聚合度的乘积计算出产物的相对分子质量。假定重复单元的积分强度为 a ,端基强度为 b ,对应的数量分别为 m 、 n ,重复单元聚合度为 J ,则彼此间的对应关系可以用式(1)表示^[19-20]:

$$\frac{a}{b} = \frac{m}{nJ} \quad (1)$$

根据式(1)计算出部分产物的相对分子质量,如表 2 所示。

表 2 不同条件下大分子改性剂的相对分子质量

原料序号	大分子相对分子质量	大分子中 MAPTMS 相对分子质量	MAPTMS 所占比例/%
1	15906	3976	24.9
4	9163	2181	23.8
5	5018	1194	23.7
7	7533	1882	24.9
9	17321	6186	35.7
10	12481	3280	26.3

从表 2 可知:不同条件下产物的相对分子质量有所不同,引发剂含量为 0.4g 时,产物相对分子质量明显小于 0.2g ;且在 90°C 条件下,产物相对分子质量高于 80°C 产物。这是因为高温下 BPO 分解速率快,形成自由基数量的速度快,加速了反应进程,可见高温对聚合反应速率有促进作用。因此 9 和 10 号产物的相对分子质量高于 1 和 4 号产物。同时,MAPTMS 分子含量与大分子改性剂相对分子质量的变化一致;但大分子改性剂中 MAPTMS 含量相对较低,原因可能是 MAPTMS 分子链长,对乙烯基端的活性产生阻碍作用,限制了其与 St 之间的聚合。

2.4 TG 分析

图 3 分别为大分子改性剂 1 号、4 号、9 号样品的 TG 曲线。从图可以看出:曲线存在着 2 个失重平台,第一个转折点出现在 105°C 左右,从 105°C 开始到 315°C 是失重过程,主要是聚合物中残留的溶剂、小分子以及反应过程中合成的低聚物等受热蒸发,导致质量下降;另一个转折点在 $315\sim 480^\circ\text{C}$ 范围内,可以看出曲线急速下降,失重率达到 87% 以上。这是因为在温度达到一定范围时,大分子改性剂的结构开始发生变化,其中碳氧键在高温下由于

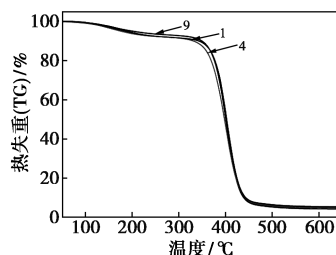


图 3 大分子改性剂样品的 TG 曲线图

吸热导致断裂分解成小分子,进而受热蒸发失重。据此可以证明该聚合物分解温度较高,可以在较高温度下使用,用于改性聚合物时,其热稳定性良好。

2.5 DSC 分析

大分子改性剂 1 号、4 号、9 号样品的 DSC 曲线见图 4。从图可以看出,相对分子质量不同的大分子改性剂只有一个玻璃化转变区,这表明成功合成大分子改性剂且改性剂为共聚物。合成产物玻璃化转变温度(T_g)范围在 57~68℃,较聚苯乙烯(T_g 在 100℃左右)明显低得多^[21-22],且远在室温以上,也进一步说明大分子改性剂在室温~50℃条件下能够稳定存在,这种较宽的温度使用范围在橡塑及粉体改性应用中有很大优势。

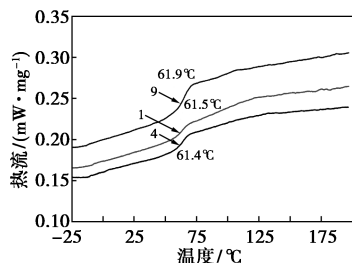


图 4 大分子改性剂样品的 DSC 曲线图

2.6 改性粉体分散稳定性研究

通过沉降实验考察不同用量大分子改性剂 St/MAPTMS 改性纳米 Si 粉的分散稳定性。图 5 为 St/MAPTMS 改性纳米 Si 粉在乙酸乙酯溶液中的分散图。从图可以明显看出,改性纳米 Si 粉静置 3d 后在乙酸乙酯溶液中还不同程度保持良好的稳定分散状态,而未改性的 Si 粉(0%)几乎完全沉淀。这种现象也验证了纳米粒子表面—OH 和改性剂的—Si—OCH₃ 在粒子表面相互反应形成复合体。这些锚固的偶联分子链形成一定的空间位阻,限制了纳米粒子的相互接触形成团聚体,因此,纳米粒子在乙酸乙酯溶液中能保持长时间的稳定分散状态^[14-15]。

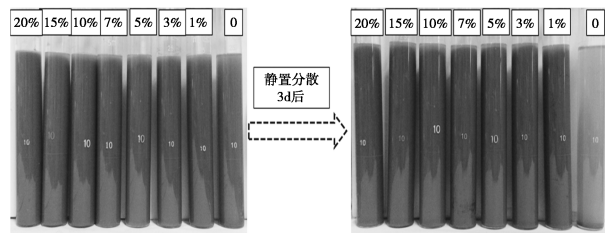


图 5 St/MAPTMS 改性纳米 Si 粉在乙酸乙酯溶液中的分散稳定性

2.7 接触角分析

通过接触角测定仪表征改性前后纳米粒子的表

面亲水性及改性效果并进一步佐证改性剂用量对纳米 Si 粉分散效果的影响。从改性剂用量与接触角的关系曲线(图 6)可以看出,纯纳米 Si 粉的接触角约 25.5°,而改性纳米粒子的接触角随着改性剂用量的增加呈现先增加后缓慢降低的趋势。而大分子改性剂 St/MAPTMS 用量在 10% (wt, 质量分数, 下同)时,改性纳米粒子的接触角达到 114°;而小分子改性剂 MAPTMS 用量为 15% 时,改性纳米粒子的接触角才达到 116°,大分子改性剂 St/MAPTMS 用量在 10% 以内,改性粉体的接触角占绝对优势。从接触角的变化可以推断出,改性剂的加入进一步提高了纳米 Si 粉的表面性能,使改性 Si 粉更容易分散在有机溶剂或聚合物基体中。

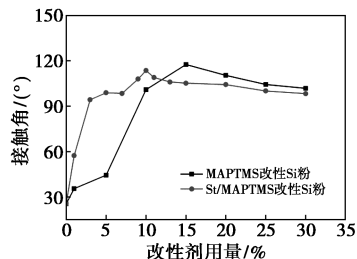


图 6 改性剂用量与改性纳米 Si 粉接触角的关系曲线图

2.8 改性粉体的 TG 分析

为进一步对比 2 种改性剂(MAPTMS 和 St/MAPTMS)对纳米 Si 粉的改性效果,在改性剂用量均为 20% 条件下,考察了改性剂对纳米 Si 粉应用效率的贡献,如图 7 所示。从图看出,改性前后纳米 Si 粉的热分解在 190~590℃之间持续发生,纯纳米 Si 粉总质量损失约为 8.6%,这些质量损失主要归结于大比表面积纳米粒子吸附和结合的水以及制备多晶 Si 粉过程中形成的一些小分子复合物杂质;MAPTMS 和 St/MAPTMS 改性的 Si 粉粒子的整个热失重过程,除了去除的纳米粒子表面吸附水和小分子杂质外,质量损失还包括与纳米粒子发生反应的改性剂 MAPTMS 和 St/MAPTMS 分子链,整个失重率分别约为 11.9% 和 17.5%。可见,St/MAPTMS 和 MAPTMS 的应用效率分别为 44.5%

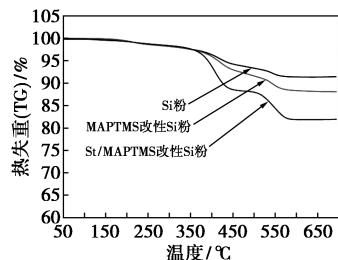


图 7 改性前后纳米 Si 粉的 TG 曲线图

和 16.5%^[14]。通过 TG 曲线分析可以说明,大分子改性剂 St/MAPTMS 应用效率更高,更适合作为纳米复合材料的界面改性剂,并能提供良好的界面。

3 结论

(1)通过两步聚合法成功合成双亲性大分子改性剂 St/MAPTMS,并利用大分子改性剂对纳米 Si 粉进行表面改性处理。

(2)FT-IR 和 ¹H-NMR 表征证明成功合成了大分子改性剂 St/MAPTMS;TG 和 DSC 分析表明,合成产物只有一个玻璃化转变区,处于 57~68℃之间,而热分解温度高达 315℃,由此表明大分子改性剂热稳定性较好,可以在室温下作为橡胶粉体等的改性剂。

(3)改性前后纳米 Si 粉的性能分析表明,大分子改性剂 St/MAPTMS 用量为 10%时,其润湿性已非常优越,且明显优于小分子改性剂 MAPTMS;改性剂 St/MAPTMS 和 MAPTMS 对粉体的应用效率分别为 44.5%和 16.5%。

(4)大分子改性剂 St/MAPTMS 更有利于形成界面粘结,适合作为复合材料的界面改性剂。

参考文献

- [1] 曲文娟,孟德勇,于善普.两亲性大分子单体的合成及其在吸水膨胀橡胶中的应用研究[J].橡胶工业,2013,60(6):351-356.
- [2] 杨文武,苗继斌,程国君,等.LMPB-g-KH570 改性纳米氮化硅/丙烯酸酯橡胶复合材料的制备与性能研究[J].橡胶工业,2012,59(10):581-585.
- [3] 张洪文,张杨,姜彦,等.大分子偶联剂的合成及其对 SiO₂/三元乙丙橡胶复合材料性能的影响[J].复合材料学报,2015,32(4):969-975.
- [4] 何腾飞,丁永红,李夏倩.聚乙烯基大分子偶联剂的合成及对超高分子量聚乙烯/多壁碳纳米管复合材料耐磨性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2016,32(10):49-54.
- [5] 翟松涛,王渴,赵凡唐,等.原位自由基聚合法氧化石墨烯接枝聚氨酯的制备及其对 EVA 的改性研究[J].橡胶工业,2017,64(6):330-334.
- [6] 张宏艳,程国君,丁国新.纳米氮化硅的表面修饰及分散稳定性研究[J].化工新型材料,2017,45(6):67-69.
- [7] 孙斌,曹宏伟,杜琳娟.改性废旧硅橡胶复合绝缘子胶粉与三元乙丙橡胶(EPDM)共混物的性能研究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2017,44(3):33-38.
- [8] 崔凌峰,熊玉竹,戴骏,等.改性白炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(5):158-163.
- [9] 辛华,赵星,任庆海,等.改性石墨烯/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].精细化工,2017,34(5):513-518.
- [10] Chen Lei, Wang Yajie. Enhancing the performance of starch-based wood adhesive by silane coupling agent(KH570)[J]. Int J Bio Macromol, 2017, 104(9):137-144.
- [11] Zhang Mancheng, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Preparation of high thermal conductive aluminum nitride/cyanate ester nanocomposite using a new macromolecular coupling agent[J]. Polym Advan Technol, 2012, 23(11):1503-1510.
- [12] Fu Jifang, Yu Wenqi, Dong Xing, et al. Mechanical and tribological properties of natural rubber reinforced with carbon blacks and Al₂O₃ nanoparticles[J]. Mater Design, 2013, 49:336-346.
- [13] Cheng Guojun, Qiana Jiasheng, Miao Jibin, et al. The surface modification of TiN nano-particles using macromolecular coupling agents, and their resulting dispersibility[J]. Appl Surf Sci, 2014, 301(15):79-84.
- [14] Tai Yanlong, Qian Jiasheng, Miao Jibin, et al. Preparation and characterization of Si₃N₄/SBR nanocomposites with high performance[J]. Mater Design, 2012, 34(9):522-527.
- [15] 梁红文,周涛,李波,等.苯乙烯乙烯/丁烯嵌段共聚物的二维核磁方法[J].高分子材料科学与工程,2012,28(6):93-97.
- [16] 常慧云,赵启成,王文焕,等.St/LA/KH-570 三元共聚物的合成及其在碳纤维增强聚丙烯中的应用[J].化工新型材料,2017,45(5):229-234.
- [17] Kharas G B, Delgado A A, Anderson N E, et al. Novel copolymers of styrene. Alkoxy ring-substituted ethyl 2-cyano-3-phenyl-2-propenoates[J]. J Macromol Sci, Part A, 2013, 50(3):276-280.
- [18] 李远,李文振,钱正华,等.N-苯基马来酰亚胺/苯乙烯/α-甲基苯乙烯/马来酞酐四元共聚物的制备及对 ABS 的改性[J].高分子材料科学与工程,2017,33(6):1-6.
- [19] 陈冬雪.核磁共振波谱方法在聚合物分子量测定方面的应用[D].苏州:苏州大学,2016.
- [20] 胡耿源,孙家增,林泽琛,等.核磁共振波谱法测定含氢硅油、含硅聚醚、羟基硅油[J].精细化工,1991,8(4):45-48.
- [21] Karode N S, Poudel A, Fitzhenry L T, et al. Evaluation of interfacial region of microphase-separated SEBS using modulated differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis[J]. Polym Test, 2017, 62(9):268-277.
- [22] Wei W C, Feng S, Zhou Q H, et al. Study on glass transition and physical aging of polystyrene nanowires by differential scanning calorimetry[J]. J Polym Res, 2017, 24(3):38-49.

收稿日期:2018-02-11

修稿日期:2018-06-15