

不同介孔结构的 SiO₂ 对 PMMA 性能的影响

焦 剑 汪 雷 吕盼盼 崔永红 赵莉珍

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

文 摘 分别采用二维六方孔结构 SiO₂(SBA-15)和蠕虫状孔结构 SiO₂(MSU-J)与 MMA 原位聚合制备介孔 SiO₂/PMMA 杂化材料。采用 XRD、N₂ 吸附-脱附、SEM、DSC 和 TGA 等方法研究了材料的微观结构、力学性能、热性能和介电性能。结果表明:介孔 SiO₂ 对 PMMA 有增强增韧作用,同时也有利于杂化材料热性能和介电性能的提高。杂化材料的热稳定性和耐热性均高于 PMMA,含 4wt% 的 SBA-15/PMMA 和 7wt% 的 MSU-J/PMMA 杂化材料的介电常数由 2.91 分别降至最低 2.73 和 2.64。

关键词 介孔二氧化硅,聚甲基丙烯酸甲酯,杂化材料结构,性能

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.06.013

Effects of Framework Structure on the Properties of SiO₂ /PMMA Hybrids

JIAO Jian WANG Lei LV Panpan CUI Yonghong ZHAO Lizhen

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

Abstract Mesoporous silica with two-dimensional (2D) hexagonal framework (SBA-15) and worm-hole framework (MSU-J) were synthesized with different silica precursors and it was further employed to modify poly(methyl methacrylate) (PMMA) to form novel SiO₂/PMMA hybrids with lower dielectric constant, higher thermal and mechanical properties. The structural feature and physical properties of these materials were studied by XRD, SEM, DSC and TGA. The results manifested that introduction of SiO₂ into PMMA exhibited toughening and reinforcing effect on the hybrid materials. The dielectric constants of the hybrid materials can be reduced from 2.91 of the pure PMMA to 2.73 and 2.64 by incorporating 4 wt% SBA-15 and 7 wt% MSU-J, respectively.

Key words Mesoporous silica, Polymethyl methacrylate, Hybrid materials, Structures, Properties

0 引言

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有优异的透光性能和可加工性能等特点,已成为科研工作者广泛研究的一种高性能树脂基体,但其力学性能尤其是强度和韧性较低,热稳定性低等缺点,限制了其在更多领域的应用。介孔材料优异的吸附性能可使单体或聚合物进入介孔中,得到一种新型的具有纳米网络结构的杂化材料。向聚合物基体中引入介孔材料可以实现有机、无机材料的优势互补,它具有普通材料无法比拟的优点,如更高的强度模量和热分解温度^[1-3]。并利用介孔 SiO₂ 较大的孔体积储存空气($\kappa=1$),将其引入到树脂基体中实现杂化材料介电常数的大幅降低,有望更好的应用于大规模集成电路和微电子领域^[4-5]。本文利用具有特殊的二维六方孔结构 SiO₂

(SBA-15)和蠕虫状孔结构 SiO₂(MSU-J)对 PMMA 进行改性研究,采用原位分散聚合的方法制备具有三维纳米网络结构的 SiO₂/PMMA 杂化材料,研究了两种不同结构 SiO₂ 对复合材料力学性能、热性能及介电性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料

正硅酸乙酯(TEOS),Kermel 化学试剂有限公司;D2000(H₂NCH(CH₃)CH₂[OCH₂CH(CH₃)]₃₃NH₂),Huntsman 公司;P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀),Aldrich 化学品公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),天津市福晨化学试剂厂;偶氮二异丁腈(AIBN),上海山浦化工有限公司。

1.2 样品制备

分别参照文献[6-7]方法分别以 P123 和 D2000

为模板剂, TEOS 为硅源, 制备 SBA-15 和 MSU-J。将不同质量分数的介孔 SiO₂ 加入到含有 AIBN 的 MMA 单体中, 超声分散后, 75℃ 下预聚 30 min, 浇注到模具中, 聚合反应工艺: 45℃/20 h+100℃/1 h。

1.3 性能测试与结构表征

(1) 采用 XRD-7000X 型 X-射线衍射仪进行 XRD 测试: 采用 Cu 靶 K α 辐射电压 40.0 kV, 扫描范围 0.6°~5°, 扫描速度 0.5°/min;

(2) 采用 ASP2020 型比表面积及孔隙度分析仪在 -196℃ 下测试得到样品的吸附-脱附等温线;

(3) 采用 CMT6104 型微机控制电子万能试验机 和 65950000 型冲击试验机, 根据 GB/T2567-2008 标准进行拉伸和冲击性能测试;

(4) 采用 S-2700 型扫描电镜 (SEM) 观察断裂面形貌, 加速电压为 10 kV, 试样断裂面喷金处理;

(5) 采用 TAMDC2910 型差动扫描量热分析仪进行 DSC 分析: N₂ 气氛, 升温速率 10℃/min, 测试范围: 25~300℃;

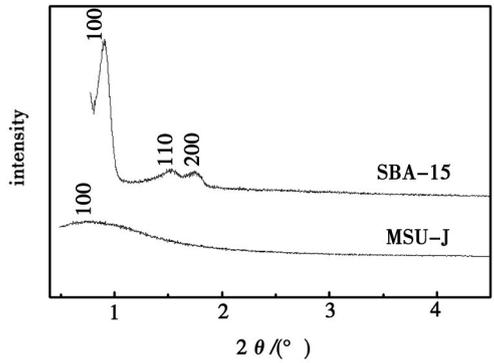
(6) 采用 TGA-2050 型热重分析仪进行 TGA 分析: N₂ 气氛, 升温速率 10℃/min, 测试范围: 50~800℃;

(7) 采用 AS2853 型高频 Q 表测试介电性能: 测试温度 25℃, 测试频率为 60 MHz, 试样厚度为 3 mm。

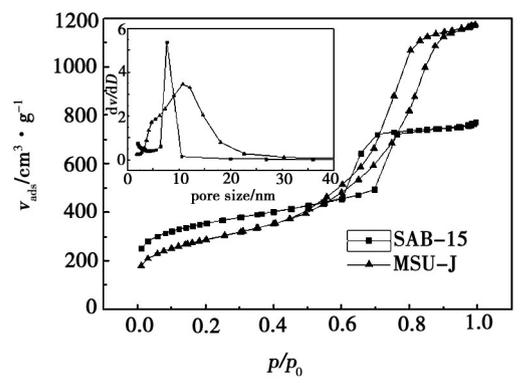
2 结果与讨论

2.1 介孔 SiO₂ 孔结构分析

图 1 为 SBA-15 和 MSU-J 的 XRD 和 N₂ 等温吸附-脱附曲线。由 SBA-15 的 XRD 图可以看出, 在 2 θ 为 0.95°、1.65° 和 1.90° 出现了强而尖锐的晶面衍射峰, 分别对应 [100]、[110] 和 [200] 的晶面衍射, 1/*d* 的比例为 1: $\sqrt{3}$: 2, 为典型的二维六方 (p6mm) 结构^[6]。蠕虫状结构的 MSU-J 仅有 [100] 一个衍射峰, 说明其孔结构缺乏长程有序性^[7]。SBA-15 和 MSU-J 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线具有明显 IV 型滞后环 [图 1(b)], 表明 SBA-15 和 MSU-J 均具有介孔结构, 孔结构如表 1 所示。相对于 SBA-15, MSU-J 的孔容、孔径较大, 孔径分布较宽, 但比表面积较小。



(a) XRD 曲线



(b) 吸附-脱附等温曲线

图 1 SBA-15 和 MSU-J 的 XRD 和 N₂ 吸附-脱附等温曲线
Fig. 1 XRD patterns and N₂ adsorption-desorption isotherms of SBA-15 and MSU-J

表 1 SBA-15 和 MSU-J 孔结构

Tab. 1 Pore structure of SBA-15 and MSU-J

Samples	<i>d</i> ₁₀₀ /nm	<i>D</i> _{BHJ} /nm	<i>V</i> _{BHJ} /cm ³ ·g ⁻¹	<i>S</i> _{BET} /m ² ·g ⁻¹	<i>H</i> /nm
SBA-15	9.3	7.6	0.96	911	3.1
MSU-J	10.5	9.6	1.77	864	0.9

2.2 介孔 SiO₂/PMMA 杂化材料力学性能

由图 2 可以看出两类杂化材料的拉伸强度均高于纯 PMMA, 表明两种介孔 SiO₂ 对 PMMA 均具有增强作用。

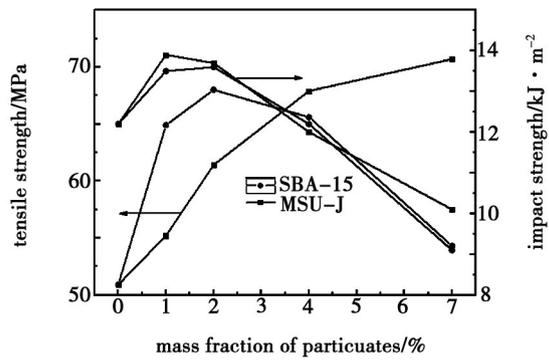


图 2 介孔 SiO₂/PMMA 杂化材料的力学性能
Fig. 2 Mechanical properties of SiO₂/PMMA hybrid materials

由图 2 可见, 低含量 (<4wt%) 时 SBA-15 的增强效果优于 MSU-J, 高含量时则相反。杂化材料的冲击强度均呈现先增大后减小的趋势, 这是由于单体在孔道内聚合与孔外基体在孔口处形成较强的结合作用, 聚合物分子链运动受限从而提高杂化材料的强度, 较低的填充量对杂化材料的强度就有较大的提高。且介孔 SiO₂ 能够将单独的大量 PMMA 分子链连

接起来,形成物理缠绕或交联,起到更好的增强增韧作用。纯 PMMA 拉伸断裂面较光滑,添加 SBA-15 和 MSU-J 的 PMMA 拉伸断裂面较粗糙均呈片层状结构,裂纹数也明显增多(图 3)。这是由于当材料受到力的作用时,填料的加入会阻止裂纹的扩张,诱发更多的裂纹,使裂纹得到分散和扩展,从而吸收更多能量减缓应力使材料韧性提高。与 SBA-15 相比,

MSU-J 孔容、孔径较大有利于 MMA 单体在孔道内的运输和反应,有利于 MSU-J 的分散(图 3),所以含量较高时 MSU-J 的增强效果优于 SBA-15。此外,随着刚性介孔 SiO₂ 含量的提高,导致粒子的团聚结块,破坏基体的均匀性,造成界面粘结性变差,受力极易发生脱粘,从而导致杂化材料的强度和韧性降低。

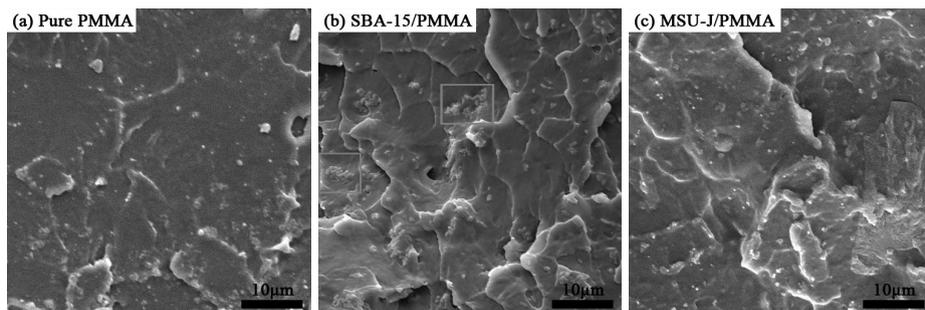
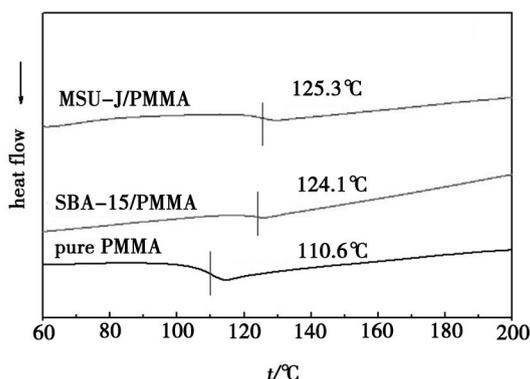


图 3 PMMA 和杂化材料的拉伸断面 SEM 图

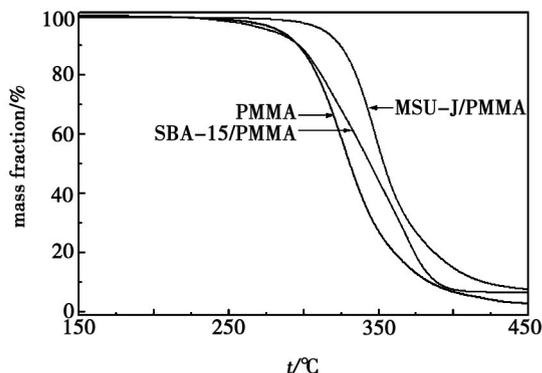
Fig. 3 SEM photos of tensile fractures surfaces of PMMA and hybrid materials

2.3 介孔 SiO₂/PMMA 杂化材料热性能

图 4 为 PMMA 和杂化材料的 DSC 和 TG 曲线。



(a) DSC



(b) TG

图 4 PMMA 和杂化材料的 DSC 和 TG 曲线

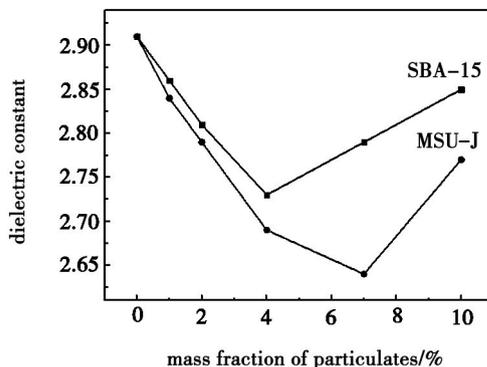
Fig. 4 DSC and TG curves of PMMA and hybrid materials

由图 4(a) 可以看出杂化材料的 T_g 均高于纯 PMMA, PMMA 被引入到刚性介孔 SiO₂ 的纳米级孔道中, 粒子表面和孔道内壁与聚合物基体均形成了很强的界面作用, 抑制了 PMMA 线性分子链的运动, 增

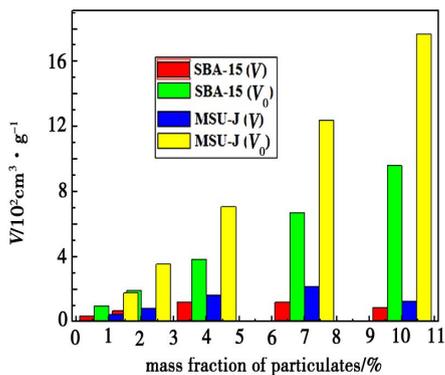
加了分子链运动所需要的能量, 从而提高了杂化材料的 T_g 。由图 4(b) 可以看出杂化材料的热重曲线向高温方向移动, 热稳定性提高, 且 MSU-J/PMMA 杂化材料的热分解温度高于 SBA-15/PMMA。杂化材料中介孔 SiO₂ 本身为无机材料具有优良的耐热性, 结构中存在键能较大的 Si—O—Si 键, 这对提高材料的热稳定性起到促进作用^[8]。

2.4 介孔 SiO₂/PMMA 杂化材料介电性能

图 5(a) 为 60 MHz 下测定的杂化材料介电常数。当添加 4wt% 的 SBA-15 时, 杂化材料的介电常数从 2.91 降到最低 2.73。当 MSU-J 的含量为 7wt% 时, 杂化材料介电常数降到最低 2.64。随着介孔 SiO₂ 的含量增加杂化材料介电常数均呈现出先降低后增加的趋势, 且含有 MSU-J 的杂化材料介电常数均低于含有 SBA-15 的杂化材料, 这主要是受杂化材料中储存的空气($\kappa=1$)影响^[5]。含有不同介孔 SiO₂ 的杂化材料的介电常数有较大差异, 这主要是受介孔 SiO₂ 的孔结构、颗粒的外形和大小以及界面结构的影响^[9]。



(a) 介电常数



(b) 空体积含量

图5 杂化材料的介电常数和空体积含量

Fig.5 Dielectric constants and air volume content of hybrid materials

通过阿基米德方法测定材料的密度,然后根据下式计算杂化材料中空体积含量:

$$V_0 = x \times V_{\text{BJH}} \quad (1)$$

$$\rho = \left[\frac{1}{\rho_{\text{(PMMA)}}} \left(\frac{100-x}{100} \right) + \frac{1}{\rho_{\text{(silica)}}} \left(\frac{x}{100} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

$$V = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{\text{(PMMA)}}} \left(\frac{100-x}{100} \right) - \frac{1}{\rho_{\text{(silica)}}} \left(\frac{x}{100} \right) \quad (3)$$

式中, V_0 为理论计算孔体积, V 为杂化材料中空体积含量, $\rho_{\text{(PMMA)}}$ 、 ρ 、 $\rho_{\text{(silica)}}$ 分别为通过阿基米德法测定的纯 PMMA、杂化材料、介孔 SiO₂ (2.18 g/cm³) 的密度, x 为杂化材料中介孔 SiO₂ 质量分数。

杂化材料中空体积主要包括:(1)介孔 SiO₂ 孔道不完全填充带来的空体积;(2)介孔 SiO₂ 与基体间形成两相界面间隙;(3)介孔 SiO₂ 的加入产生的自由体积^[10-11]。由图 5(b) 可以看出杂化材料中空体积的含量呈现先增加后降低,且远低于所含孔道体积,说明孔道大部分被填充,与材料的介电常数相吻合。在介孔 SiO₂ 含量相同时,MSU-J/PMMA 中空体积含量大于 SBA-15/PMMA,说明空体积含量受介孔结构的影响,较大的孔容、孔径和壁薄有利于空体积含量提高。当介孔 SiO₂ 的含量超过 7wt% 时,空体积含量下降,是由于含量过高造成团聚结块界面接触面积大为减小使两相界面间隙减小。

3 结论

低含量的 SBA-15 和 MSU-J 两种介孔 SiO₂ 能显著提高杂化材料的拉伸强度和韧性,热稳定性和耐热性,且在添加量相同时孔容、孔径较大的 MSU-J 的综合改性效果优于 SBA-15。MSU-J 在基体中的分散性更好,在粒子和基体的界面处形成的物理交联,提

高了 MSU-J 与基体的相容性。杂化材料介电常数随介孔 SiO₂ 的含量增加呈现出先降低后增加的趋势,且含有 MSU-J 的杂化材料介电常数均低于含有 SBA-15 的杂化材料。这些主要是受介孔 SiO₂ 的孔结构、颗粒的外形和大小以及两相界面结构的影响。

参考文献

[1] Zhang F A. PMMA/mesoporous silica nanocomposites: effect of framework structure and pore size on thermomechanical properties[J]. *Polym. Chem.-UK*, 2010, 1(1): 107-113

[2] Wang N, Li M T, Zhang J S. Polymer-filled porous MCM-41: an effective means to design polymer-based nanocomposite[J]. *Mater. Lett.*, 2005, 59(21): 2685-2688

[3] Jiao J, Sun X. Reinforcement of a rubbery epoxy polymer by mesostructured silica and organosilica with wormhole framework structures[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(7): 1067-1074

[4] Jiao J, Wang L, Lv P P, et al. Low dielectric constant nanoporous silica/PMMA nanocomposites with improved thermal and mechanical properties[J]. *Mater. Lett.*, 2013, 109: 158-162

[5] Min C K, Wu T B, Yang W T, et al. Functionalized mesoporous silica/polyimide nanocomposite thin films with improved mechanical properties and low dielectric constant [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68(6): 1570-1578

[6] Zhao D Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998; 279(5350): 548-552

[7] Park I, Wang Z, Pinnavaia T J. Assembly of large-pore silica mesophases with wormhole framework structures from α , ω -diamine porogens[J]. *Chem. mater.*, 2005, 17(2): 383-386

[8] Devaraju S, Vengatesan M R, Selvi M, et al. Mesoporous silica reinforced cyanate ester nanocomposites for low- κ dielectric applications [J]. *Micropor Mesopor Mat.*, 2013, 179: 157-164

[9] Lin J, Wang X. Novel low- κ polyimide/mesoporous silica composite films: Preparation, microstructure, and properties [J]. *Polymer*, 2007, 48(1): 318-329

[10] Lin J, Wang X. Preparation, microstructure, and properties of novel low- κ brominated epoxy/mesoporous silica composites[J]. *Eur. Polym. J.*, 2008, 44(5): 1414-1427

[11] Zhang Y H, Lu S G, Li Y Q, et al. Novel silica tube/polyimide composite films with variable low dielectric constant [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(8): 1056-1059

(编辑 任涛)