

# 聚硅氧烷型交联剂的制备及其在聚合物多孔材料中的应用

官成兰<sup>1, 2</sup>, 孙争光<sup>\*1, 2</sup>, 张玉红<sup>1, 2</sup>, 朱杰<sup>1, 2</sup>

(1. 湖北大学 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉 430062; 2. 湖北大学 材料科学与工程学院, 武汉 430062)

**摘要:** 为了获得性能优异的聚合物多孔材料, 首先, 在封端剂六甲基二硅氧烷(MM)的存在下, 通过硅酸钠与甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)的水解缩聚反应制备了含甲基丙烯酰氧基丙基官能基团的MTQ有机硅树脂; 然后, 以MTQ硅树脂为交联剂, 丙烯酸异辛酯(EHA)为单体, 利用高内相比乳液模板法制备了MTQ硅树脂/聚丙烯酸异辛酯(PEHA)聚合物多孔材料; 最后, 对该多孔材料的孔结构、压缩性能和热稳定性进行了研究。结果表明: 采用MTQ硅树脂作为交联剂制备得到的MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料的泡孔孔径介于4~10 μm范围内, 毛孔孔径分布于0.3~2.0 μm区间内; 泡孔之间紧密相连, 毛孔均匀分布且通道较窄。MTQ硅树脂含量对MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料的比表面积和孔容的影响较小, 但可显著提高聚合物多孔材料的热稳定性和压缩强度; 在氮气氛围下, 聚合物多孔材料的最大热分解速率温度可达411.5 °C。

**关键词:** 有机硅树脂; 乳液聚合; 聚合物多孔材料; 形貌; 性能

中图分类号: TQ311

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)06-1807-07

聚合物多孔材料因孔隙的物理及化学特性而具有密度低、孔隙率高及比表面积大等优点, 使其在过滤模块<sup>[1]</sup>、离子交换树脂<sup>[2]</sup>、催化酶作用和共价固定的块体微生物反应器<sup>[3]</sup>、生物组织工程支架<sup>[4]</sup>和色谱柱分析<sup>[5]</sup>等领域有着广泛的应用。常用于制备聚合物多孔材料的方法<sup>[6]</sup>主要有气体发泡法<sup>[7]</sup>、沉淀法<sup>[8]</sup>及水热合成法<sup>[9]</sup>, 但由于这些方法均不能有效地控制孔隙形状、孔径大小及分布等, 限制了多孔材料的应用。近年来, 一种新的高内相比乳液(High Internal Phase Emulsions, HIPE)模板法因其可以较好地控制材料的孔径大小及分布, 且可制备高孔隙度的聚合物多孔材料等优点引起了科研工作者的广泛关注<sup>[10]</sup>。但HIPE利用小分子交联剂(如二乙烯基苯(Divinyl Benzene, DVB)等)制备得到的聚合物多孔材料往往存在孔径分布较宽、平均孔径较大(1~15 μm)、易碎、垩白度、热稳定性和压缩性能差等缺点<sup>[11]</sup>。

MQ硅树脂是由单官能度硅氧烷链节(记为M)与四官能度硅氧烷缩聚链节(记为Q)构成的有

机硅树脂, 因其独特的三维网络结构和Si—O—Si链结构而具有良好的耐热性能、力学性能和耐候性能<sup>[12]</sup>。在聚丙烯酸酯多孔材料体系中引入MQ硅树脂, 有望提高聚合物多孔材料的相关性能, 扩大其应用范围<sup>[13]</sup>。因此, 笔者首先利用水玻璃法, 将甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPS)与水玻璃(硅酸钠)进行水解缩聚, 制备得到含有较高反应活性双键的含甲基丙烯酰氧基丙基官能基团的MTQ有机硅树脂; 然后, 以其作为交联剂, 利用HIPE模板法制备MTQ硅树脂/聚丙烯酸异辛酯(Poly 2-Ethylhexyl Acrylate, PEHA)聚合物多孔材料; 最后, 研究MTQ硅树脂对MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料的孔结构、压缩性能和热稳定性的影响。

## 1 实验原料及方法

### 1.1 实验原料

采用的实验原料有: 六甲基二硅氧烷(Hexamethylcyclotetrasiloxane, MM)和MPS, AR, 阿拉丁试剂公

收稿日期: 2014-12-29; 录用日期: 2015-02-07; 网络出版时间: 2015-03-02 15:06

网络出版地址: [www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150302.1506.004.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150302.1506.004.html)

基金项目: 国家自然科学基金(51203047)

通讯作者: 孙争光, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为有机硅复合材料。E-mail: sunshine@hubu.edu.cn

引用格式: 官成兰, 孙争光, 张玉红, 等. 聚硅氧烷型交联剂的制备及其在聚合物多孔材料中的应用[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1807-1813. Guan C L, Sun Z G, Zhang Y H, et al. Preparation of polysiloxane crosslinking agent and its application in polymer porous materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1807-1813.

司;丙烯酸异辛酯(2-Ethylhexyl Acrylate, EHA)、硅酸钠( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、失水山梨糖醇脂肪酸酯(Span-80, SMO)、浓度为37wt%的浓盐酸(HCl)、硫酸钾( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )、过硫酸钾(KPS)和乙醇(EtOH), AR, 国药集团化学试剂有限公司;去离子水, 实验室自制。

## 1.2 MTQ 有机硅树脂的制备

首先, 在装有搅拌器、冷凝管和温度计的容积为500 mL的四口烧瓶中依次加入一定量的去离子水、浓度为37wt%的浓盐酸、乙醇和MM, 搅拌并升温至35 °C;然后, 将硅酸钠溶液在快速搅拌的条件下加入四口烧瓶中;接着, 加入MPS, 在50~60 °C下搅拌反应, 直至溶液分层且伴有白色黏稠状的产物生成;随后, 静置分层, 除掉上层的稀盐酸乙醇溶液, 将下层的树脂产物水洗至中性;最后, 加入一定量的甲苯进行萃取, 再经真空减压蒸馏, 得到MTQ有机硅树脂。图1为MTQ有机硅树脂的合成过程, 表1为制备MTQ有机硅树脂的原料组成。

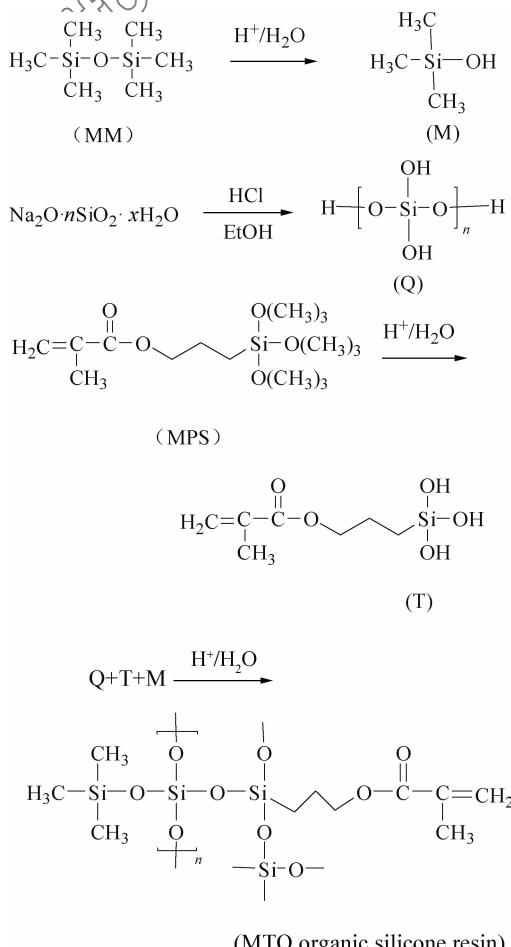


图1 MTQ有机硅树脂的合成过程

Fig. 1 Synthetic process of MTQ organic silicone resin

表1 制备MTQ有机硅树脂的原料组成

Table 1 Raw material components for preparation of MTQ organic silicone resin

Raw material component	Content/g
$\text{H}_2\text{O}$	55.00
HCl	76.70
EtOH	39.45
MM	7.64
$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	56.80
MPS	10.45

## 1.3 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的制备

首先, 采用HIPE模板法<sup>[14]</sup>, 在室温下将一定量的单体EHA、交联剂MTQ硅树脂和乳化剂SMO加入装有机械搅拌器、恒压滴液漏斗、冷凝管和温度计装置的250 mL四口烧瓶中, 搅拌并升温至60 °C;然后, 向反应瓶内缓慢滴加KPS和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 的水溶液, 在30 min内滴加完成;接着, 将制得的乳液移入100 mL的柱形塑料管中封口, 置于60 °C恒温下再继续反应48 h, 使单体完全聚合;随后, 将制得的白色含硅聚合物多孔材料经索氏提取器抽提, 先用去离子水抽提24 h后再用甲醇抽提24 h, 洗去体系中的盐和乳化剂;最后, 放置于真空干燥箱中干燥至恒重, 即得用于测试表征的MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料。表2为HIPE模板法制备MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料的原料组成。

表2 HIPE模板法制备MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料的原料组成

Table 2 Raw material components of MTQ silicone resin/PEHA polymer porous materials prepared by HIPE template method

Phase	Raw material component	Content/wt%
Organic	EHA	6.01
	MTQ silicone resin	4.07
	SMO	1.94
	Total	12.02
Aqueous	$\text{H}_2\text{O}$	87.30
	KPS	0.49
	$\text{K}_2\text{SO}_4$	0.19
	Total	87.98

## 1.4 测试分析

采用美国Perkin-Elmer公司的Spectrum one型光谱仪对MTQ硅树脂的结构进行FTIR表征, 扫描次数为32次, 扫描范围为400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ;

利用 Varian 公司的 UNITY INOVA-600 型核磁共振仪, 以氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂对 MTQ 硅树脂进行 $^1\text{H-NMR}$  测试。

采用日本岛津公司的 JSM-6510LV 型 SEM 观察样品形貌, 先将 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料置于液氮中脆断, 再将断面喷金, 于 20 kV 电压下观察, 放大倍率为 2 000 倍。通过随机统计 SEM 照片中毛孔( $> 100$  个)的尺寸, 利用 Image J 软件计算处理得到孔径大小及分布<sup>[14]</sup>。

采用美国 Quantachrome 公司的 NOVA 1200e 型全自动比表面及孔隙度分析仪, 将 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料于 120 °C 真空条件下脱气 2 h, 并在液氮环境下进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试, 利用 Barrett-Emmett-Teller (BET) 公式根据吸附曲线在 0.05~0.30 相对压力  $p/p_0$  范围内计算样品的比表面积, 采用相对压力  $p/p_0 = 0.98$  处的吸附量计算孔容。

采用美国 TA 公司的 ARES-G2 型旋转流变仪进行压缩性能测试, 在 25 °C 条件下, 将尺寸为  $\varnothing 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的试样置于直径为 25 mm 的平行板中, 平板间隙设定为 10 mm, 压缩速率为 1 mm/min, 直到仪器所能承受的最大限度为止。

采用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 TGA/ DSC1/1100SF 型热分析仪测定热稳定性, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为 25~1 000 °C, 流动介质为氮气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MTQ 有机硅树脂的结构表征

图 2 为 MTQ 有机硅树脂的 FTIR 谱图。可见, 在 3 473  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Si—OH 的伸缩振动峰; 在 1 455、1 254、845 和 756  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Si—C 的伸缩振动峰和—CH<sub>3</sub> 的面内摇摆特征峰<sup>[15]</sup>, 对应于 MTQ 硅树脂中—CH<sub>3</sub> 的吸收峰; 1 170  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Si—O—C 的伸缩振动峰, 1 082  $\text{cm}^{-1}$  和 463  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Si—O—Si 的特征吸收峰<sup>[16]</sup>, 表明水解缩聚产物具有 Si—O 结构。2 961  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 MPS 结构中—CH<sub>3</sub> 的反对称伸缩振动峰, 2 900  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为—CH<sub>2</sub>—的对称伸缩振动峰, 1 721  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C=O 的特征吸收峰, 1 638  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C=C 的特征吸收峰<sup>[17]</sup>, 说明甲基丙烯酰氧基丙基官能基团已经成功引入到 MTQ 硅树脂的结构中。

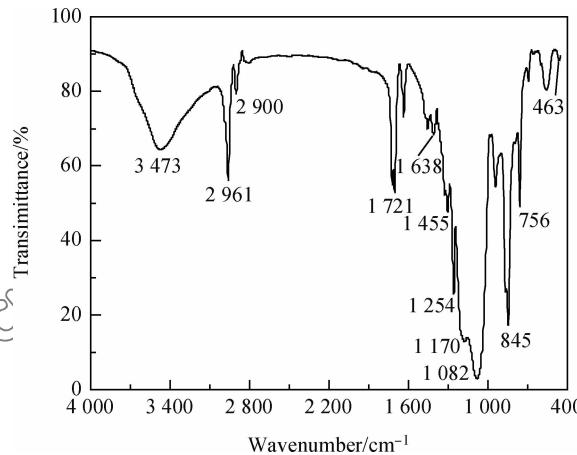


图 2 MTQ 有机硅树脂的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of MTQ organic silicone resin

以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 采用 $^1\text{H-NMR}$  对 MTQ 有机硅树的结构进行进一步确认, MTQ 有机硅树脂的 $^1\text{H-NMR}$  谱图如图 3 所示。可见, 各类 H 对应的化学位移( $\delta$ )归属分别为<sup>[18]</sup>:  $\delta = 0.10$  的为 Si—CH<sub>3</sub>,  $\delta = 0.68$  的为 Si—CH<sub>2</sub>,  $\delta = 1.24$  的为 SiCH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>,  $\delta = 4.09 \sim 4.12$  的为 SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>,  $\delta = 1.93$  的为 C—CH<sub>3</sub>,  $\delta = 5.54 \sim 6.10$  的为 C=CH<sub>2</sub>。

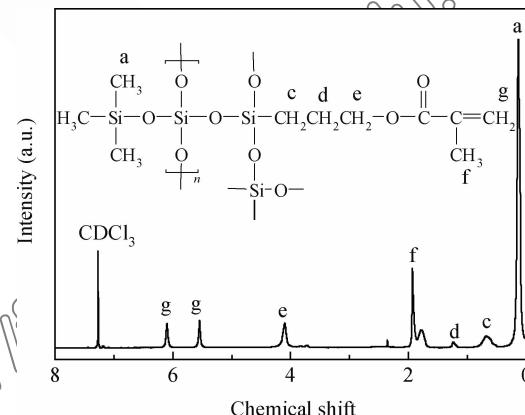


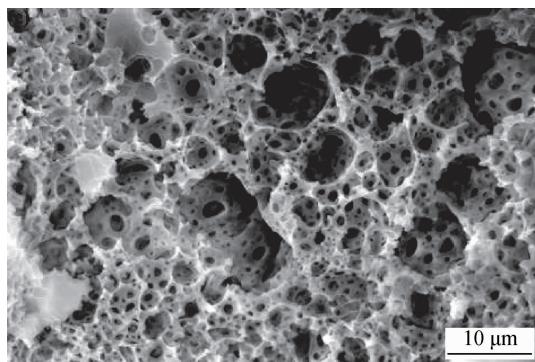
图 3 MTQ 有机硅树脂的 $^1\text{H-NMR}$  谱图

Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MTQ organic silicone resin

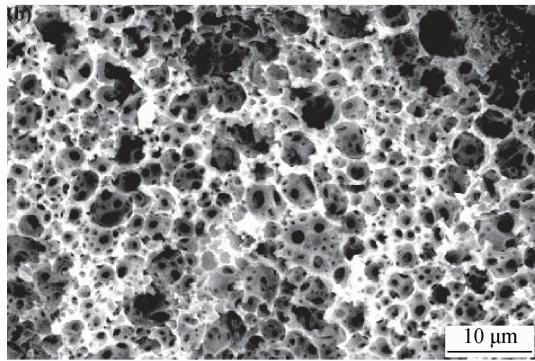
综合 FTIR 谱图和 $^1\text{H-NMR}$  谱图可知, 所合成的有机硅树脂带有甲基丙烯酰氧基丙基官能基团。

### 2.2 聚合物多孔材料的断面形貌

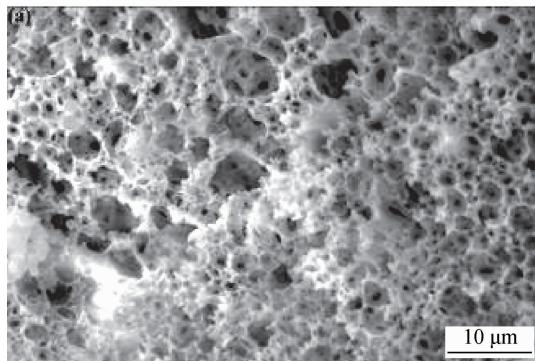
图 4 为不同 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的 SEM 照片。可知, 以 MTQ 硅树脂作为交联剂, 采用 HIPE 模板法制备得到的含硅聚合物多孔材料具有



(a) MTQ silicone resin/EHA mass ratio is 30/100



(b) MTQ silicone resin/EHA mass ratio is 67/100



(c) MTQ silicone resin/EHA mass ratio is 150/100

图 4 不同 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of MTQ silicone resin/PEHA polymer porous materials with different MTQ silicone resin/EHA mass ratios

典型的开孔结构,开孔结构由分散相液滴形成的泡孔、围绕在泡孔周围的毛孔和互连通道组成,其中泡孔孔径较小,介于4~10 μm范围内,泡孔之间紧密相连;毛孔均匀分布在周围,通道较窄。

图5为不同MTQ 硅树脂/EHA 质量比的MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的孔径分布。可知,随着MTQ 硅树脂/EHA 质量比的增加,由统计得到的孔径大小表现出先减小后增大的趋势,在MTQ 硅树脂/EHA 质量比为67/100 时,出现

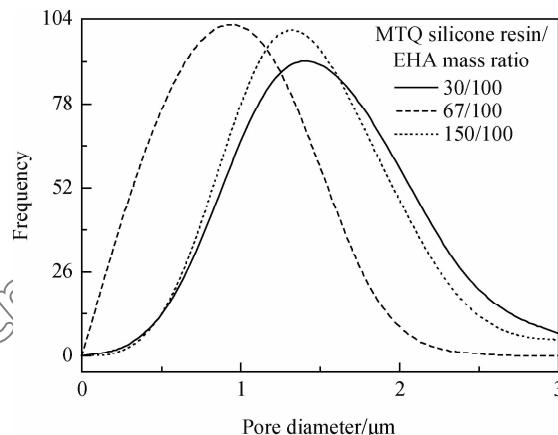


图 5 不同 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的孔径分布

Fig. 5 Pore diameter distributions of MTQ silicone resin/PEHA polymer porous materials with different MTQ silicone resin/EHA mass ratios

最小值;经统计发现,MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料毛孔的孔径介于0.3~2.0 μm之间,表明当MTQ 硅树脂/EHA 质量比为67/100 时,可获得孔径分布较窄且孔径较小的多孔材料。这主要是因为随着MTQ 硅树脂含量的增加,体系的交联程度增大,分散相液滴会被更小的液膜包裹,使得孔间的通道更容易形成孔径较小的孔;同时,MTQ 硅树脂与EHA发生交联反应的程度有限,而MTQ 硅树脂的疏水性强于EHA,当MTQ 硅树脂过量时会使得乳液体系更难稳定,并导致体系中的液滴发生奥斯瓦尔德效应,从而使孔径分布变宽,孔径变大<sup>[19]</sup>。与Sergienko等<sup>[20]</sup>利用DVB作为交联剂制得的聚丙烯酸异辛酯多孔材料的孔径(1~15 μm)相比,MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的孔径变小,孔径分布变窄。

### 2.3 聚合物多孔材料的比表面积和孔容

表3为不同MTQ 硅树脂/EHA 质量比的MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的比表面积和孔容。可知,MTQ 硅树脂/EHA 质量比对MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的比表面积和孔容均有一定的影响。当MTQ 硅树脂/EHA 质量比为67/100 时,所得MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的比表面积为3.55 m<sup>2</sup>/g,孔容为10.7 cm<sup>3</sup>/g。与文献[21]相比,以MTQ 硅树脂作为交联剂制得的MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的比表面积较低,表明水不能作为致孔剂,且在未加入致孔剂时,采取HIPE 模板法制备的MTQ

表 3 不同 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的比表面积和孔容

Table 3 Specific surface area and pore volume of MTQ silicone resin/PEHA polymer porous materials with different MTQ silicone resin/EHA mass ratios

MTQ silicone resin/ EHA mass ratio	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
30/100	3.44	11.1
67/100	3.55	10.7
150/100	2.86	9.40

硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的比表面积介于  $0\sim20 \text{ m}^2/\text{g}$  范围内。另外, 以 MTQ 硅树脂作为交联剂制得的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的孔容比以 DVB 为交联剂制得多孔材料的孔容大, 可能的原因为 MTQ 硅树脂分子链的柔顺性更好, 因而形成的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的孔容较大。当 MTQ 硅树脂含量较高时, 聚合物多孔材料的孔容较低, 结合 SEM 照片(图 4)可知, MTQ 硅树脂与单体 EHA 的极性相差较大, 且 MTQ 硅树脂与 EHA 发生交联反应的程度有限, 因此随着 MTQ 硅树脂含量的增加, 过量的 MTQ 硅树脂存在于基体中会导致形成的乳液稳定性变差, 体系中的液滴易发生奥斯瓦尔德效应而形成凝胶, 进而导致聚合物多孔材料的孔容降低<sup>[21]</sup>。

## 2.4 聚合物多孔材料的压缩性能

图 6 为不同 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的压缩曲线。可以看到, 典型的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的压缩曲线一般分为 3 个区域: 低应变的线性区域、应力平衡区和应力急剧增加的致密区。随着 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的增大, MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的最大压缩强度和应变均表现出先增大后减小的趋势。当 MTQ 硅树脂/EHA 质量比为 67/100 时, MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的压缩强度和应变达到最大值。这主要是因为 MTQ 硅树脂/EHA 质量比为 30/100 时, MTQ 硅树脂与 EHA 发生交联反应的程度有限, 交联程度较小, 因此压缩强度较低; 而当 MTQ 硅树脂/EHA 质量比为 150/100 时, 聚合过程中形成的乳液稳定性较差, 孔径大小差异和孔分布不均导致 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的压缩强度和压缩应变均随 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的增大而减小。与 Tai 等<sup>[22]</sup>利用 EHA 与交联剂 DVB 制备的聚合物多孔材料形变为  $0\sim30\%$  时的

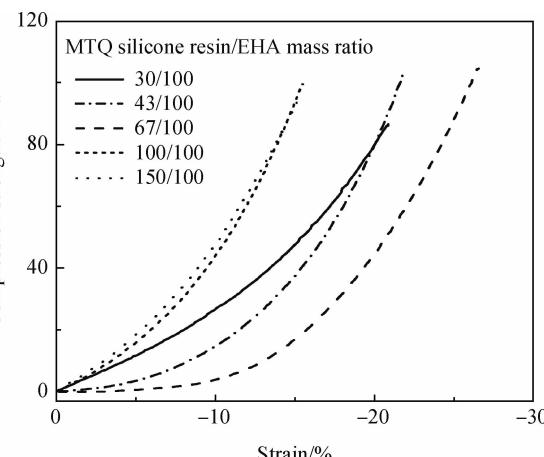


图 6 不同 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的压缩曲线

Fig. 6 Compressive curves of MTQ silicone resin/PEHA polymer porous materials with different MTQ silicone resin/EHA mass ratios

压缩形变强度( $10\sim50 \text{ MPa}$ )相比, 采用 MTQ 硅树脂作为交联剂制备的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料形变为  $0\sim30\%$  时的压缩形变强度( $80\sim100 \text{ MPa}$ )更高, 材料力学性能有明显增强。因而以 MTQ 硅树脂作为交联剂, 采用 HIPE 模板法制备聚合物多孔材料可显著提高多孔材料的力学性能。

## 2.5 聚合物多孔材料的热稳定性

图 7 为不同 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的 TG 曲线。

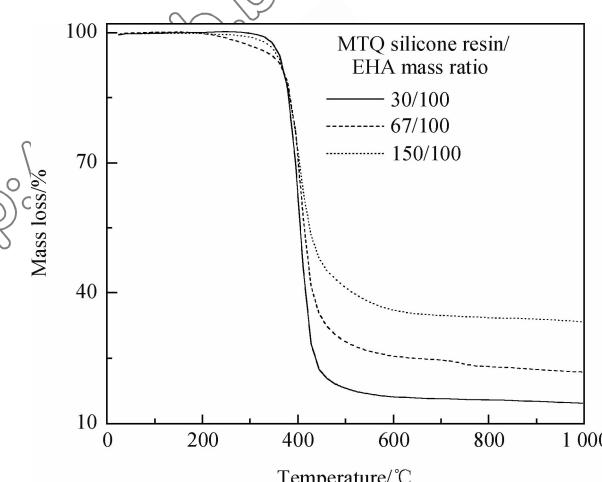


图 7 不同 MTQ 硅树脂/EHA 质量比的 MTQ 硅树脂/PEHA 聚合物多孔材料的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of MTQ silicone resin/PEHA polymer porous materials with different MTQ silicone resin/EHA mass ratios

可知,随着温度的升高,不同MTQ硅树脂/EHA质量比的MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料均在300℃左右开始出现明显的失重现象,到450℃左右失重趋于平缓。根据文献[23-24]可知,在300~450℃温度范围内,MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料中的有机基团(如-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-和-OCH<sub>3</sub>等)发生断链降解反应而导致快速失重;随着温度进一步升高,含硅聚合物多孔材料在高温下继续碳化并形成SiO<sub>2</sub>;当温度达800℃后,体系热失重行为基本消失,无机化反应基本完成。

以10wt%失重温度为分解温度,与Normatov和Silverstein<sup>[16, 25]</sup>利用EHA分别与交联剂DVB、笼形结构Vinyl Silsesquioxane(VSQ)硅树脂制备纳米复合多孔材料的分解温度(281.0℃和241.0℃)及最大热分解速率温度(344.0℃和361.0℃)相比,采用MTQ硅树脂作为交联剂制备的MTQ硅树脂/PEHA聚合物多孔材料的分解温度(379.0℃)和最大热分解速率温度(411.5℃)分别至少提高了98.0℃和50.5℃。因而以MTQ硅树脂作为交联剂,采用HIPE模板法制备聚合物多孔材料,可提高材料的热稳定性。

### 3 结 论

(1) 采用水玻璃法,将含双键的甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与硅酸钠进行水解缩聚反应,可成功制备出含甲基丙烯酰氧基丙基官能基团的MTQ有机硅树脂。

(2) 以MTQ硅树脂为交联剂,采用高内相比乳液(High Internal Phase Emulsions, HIPE)模板法,制备了泡孔之间紧密相连、毛孔均匀分布、通道较窄的MTQ硅树脂/聚丙烯酸异辛酯(Poly 2-Ethylhexyl Acrylate, PEHA)聚合物多孔材料,该聚合物多孔材料的泡孔孔径介于4~10 μm范围内,毛孔平均孔径位于0.3~2.0 μm区间内。

(3) MTQ硅树脂对聚合物多孔材料的比表面积和孔容的影响较小,但可显著提高聚合物多孔材料的热稳定性和压缩强度,其最大热分解速率温度可达411.5℃。

(4) 综合考虑,当MTQ硅树脂/丙烯酸异辛酯(2-Ethylhexyl Acrylate, EHA)质量比为67/100时,可以得到孔径较小、孔径分布较窄、压缩性能和热稳定性较好的含硅聚合物多孔材料。

### 参考文献:

- [1] Mert E H, Yildirim H, Üzümçü A T, et al. Synthesis and characterization of magnetic polyHIPE with humic acid surface modified magnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2013, 73(1): 175-181.
- [2] Alikhani M, Moghboli M R. Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239: 93-104.
- [3] Pierre S J, Thies J C, Dureault A, et al. Covalent enzyme immobilization onto photopolymerized highly porous monoliths[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(14): 1822-1826.
- [4] Luo X G, Chen X F, Li Y L, et al. Preparation of collagen modified bioactive glass/poly( $\epsilon$ -caprolactone) porous composites for bone tissue repairing[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(6): 98-103 (in Chinese).
- [5] 罗小刚, 陈晓峰, 李玉莉, 等. 胶原改性的生物活性玻璃/聚己内酯多孔骨修复材料的制备[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 98-103.
- [6] Lucchesi C, Pascual S, Dujardin G, et al. New functionalized polyHIPE materials used as amine scavengers in batch and flow-through processes[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2008, 68(1): 97-102.
- [7] Jia X, Sun Z G, Guang C L, et al. Progress of porous materials prepared by high internal phase emulsion templates[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2014, 32(3): 141-144 (in Chinese).
- [8] 贾雪, 孙争光, 官成兰, 等. 高内相乳液模板法多孔材料的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2014, 32(3): 141-144.
- [9] Kim T K, Yoon J J, Lee D S, et al. Gas foamed open porous biodegradable polymeric microspheres[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(2): 152-159.
- [10] Wang H B, He S Q, Zhao D M, et al. Preparation and biology security of the porous carboxymethyl chitosan/nano hydroxyapatite scaffold biocomposites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(6): 88-92 (in Chinese).
- [11] 王海斌, 赫淑倩, 赵冬梅, 等. 羧甲基壳聚糖/纳米羟基磷灰石复合支架材料的制备及生物安全性[J]. 复合材料学报, 2008, 25(6): 88-92.
- [12] Sun P, Zhao W, Cao Y, et al. Porous SnO<sub>2</sub> hierarchical nanosheets: Hydrothermal preparation, growth mechanism, and gas sensing properties[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(11): 3718-3724.
- [13] Feng S H, Xu R R. New materials in hydrothermal synthesis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(3): 239-247.
- [14] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular solids: Structure and properties*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1999: 510-520.
- [15] Tu W Y, Zhang H Y, Lin J, et al. Preparation and properties of multilayer graphite/silicon resin thermal conductive

- materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(2): 70-74 (in Chinese).
- 涂文英, 张海燕, 林锦, 等. 多层石墨/硅树脂导热复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 70-74.
- [13] Wu D, Xu F, Sun B, et al. Design and preparation of porous polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 3959-4015.
- [14] Andrea B, Neil R C. Morphology and surface area of emulsion-derived (polyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Span 80 as surfactant[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(9): 3188-3201.
- [15] Zhu F, Zhang G Y, Wang Z Z, et al. Research on self-crosslinkable  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane modified acrylic latex by miniemulsion polymerization [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, 23(4): 82-85 (in Chinese).
- 祝方, 张高勇, 王增长, 等. 自交联型  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷改性丙烯酸酯乳液的合成与性能[J]. 高分子材料与工程, 2007, 23(4): 82-85.
- [16] Normatov J, Silverstein M S. Silsesquioxane-crosslinked porous nanocomposites synthesized within high internal phase emulsions[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(23): 8329-8335.
- [17] Tang M F, Fan X D, Wang Z D, et al. Synthesis of organo-silicon monomer with high silicon content and study of their properties of modified acrylate emulsion[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 22(1): 44-47 (in Chinese).
- 唐敏峰, 范晓东, 王召娣, 等. 新型含有机硅单体的合成及其硅丙乳液的研究[J]. 高分子材料与工程, 2006, 22(1): 44-47.
- [18] Sergey G, Vasil'ev V I, Volkov E A, et al. A solid-state NMR investigation of MQ silicone copolymers[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2013, 44(9): 1015-1025.
- [19] Andrea B, Neil R C. Morphology and surface area of emulsion-derived (polyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Three-component surfactant system[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(9): 3202-3213.
- [20] Sergienko A Y, Tai H, Narkis M, et al. Polymerized high internal-phase emulsions: Properties and interaction with water[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(11): 2018-2027.
- [21] Neil R C, Andrea B J. The influence of porogen type on the porosity, surface area and morphology of poly (divinylbenzene) polyHIPE foams [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 10(11): 2466-2472.
- [22] Tai H, Sergienko A, Silverstein M S. High internal phase emulsion foams: Copolymers and interpenetrating polymer networks[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41(9): 1540-1552.
- [23] Luo Y R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies* [M]. Beijing: Science Press, 2005: 22-277 (in Chinese). 罗渝然. 化学键能数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 22-277.
- [24] Liu B, Fu X M, Wang D, et al. Synthesis of organic inorganic hybrid microspheres and the corresponding mesoporous silica nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 411: 98-104.
- [25] Normatov J, Silverstein M S. Interconnected silsesquioxane—Organic networks in porous nanocomposites synthesized within high internal phase emulsions[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(4): 1571-1577.

## Preparation of polysiloxane crosslinking agent and its application in polymer porous materials

GUAN Chenglan<sup>1, 2</sup>, SUN Zhengguang<sup>\*1, 2</sup>, ZHANG Yuhong<sup>1, 2</sup>, ZHU Jie<sup>1, 2</sup>

(1. Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China; 2. Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** In order to obtain the polymer porous materials with excellent performances, under the existence of end-capping reagent hexamethyldisiloxane (MM), MTQ organic silicone resin with methacryloxypropyl functional group was prepared by hydrolytic condensation polymerization reaction between sodium silicate and methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) firstly. Then, the MTQ silicone resin was used as crosslinking agent and 2-ethylhexyl acrylate (EHA) was used as monomer, MTQ silicone resin/poly 2-ethylhexyl acrylate (PEHA) polymer porous materials were prepared by high internal phase emulsions template method. Finally, the pore structure, compressive properties and thermal stability of the porous materials were investigated. The results show that the voids diameter of MTQ silicone resin/PEHA polymer porous materials prepared by using MTQ silicone resin as crosslinking agent is in the range of 4-10  $\mu$ m, and the pores diameter distributes in the range of 0.3-2.0  $\mu$ m. All of the voids are linked closely, the pores are uniform distributed and the channels are narrow. MTQ silicone resin content has little effects on the specific surface area and pore volume of MTQ silicone resin/PEHA polymer porous materials, but can enhance the thermal stability and compressive strength of polymer porous materials significantly, the temperature of maximum thermal decomposition rate is up to 411.5  $^{\circ}$ C under nitrogen atmosphere.

**Keywords:** organic silicone resin; emulsion polymerization; polymer porous material; morphology; property