

通过 RAFT 聚合制备经 GMA 偶联的 PMMA/TiO₂ 杂化纳米复合物

胡伟,任冠杰,张见玲,郭徐燕,刘桂廷,冉蓉
(四川大学高分子科学与工程学院,四川成都610065)

摘要:利用表面修饰法合成了常用单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)修饰的TiO₂纳米粒子。以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,S-1-十二烷基-S'-(α,α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯(DDACT)为RAFT试剂,在纳米TiO₂表面进行可逆加成-断裂链转移(RAFT)接枝聚合,PMMA“经表面接枝到(grafting through)”改性后的纳米TiO₂表面。结果表明,随聚合时间的增加,纳米TiO₂表面接枝聚合物PMMA的量增加,颗粒的团聚得到明显减缓。

关键词:甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA);纳米二氧化钛;可逆加成-断裂链转移(RAFT)

中图分类号:TB381

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)04-0041-04

Preparation of PMMA/TiO₂ hybrid nanocomposites via RAFT process with glycidyl methacrylate as coupling agent

HU Wei, REN Guan-jie, ZHANG Jian-ling, GUO Xu-yan, LIU Gui-ting, RAN Rong
(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The surface of titania (TiO₂) nanoparticles is modified by a functional agent glycidyl methacrylate (GMA) to form GMA modified TiO₂ particles. The reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl methacrylate (MMA) and GMA modified TiO₂ is initiated by 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) in the presence of the RAFT agent S-1-dodecyl-S'-(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate (DDACT). PMMA is grafted “through” the surface of the GMA modified TiO₂ nanoparticles. The results show that the amount of PMMA grafted onto the surface of TiO₂ increases with the polymerization time and the aggregation of TiO₂ nanoparticles is greatly reduced.

Key words: glycidyl methacrylate; titania nanoparticles; reversible addition-fragmentation chain transfer

纳米二氧化钛(TiO₂)作为一种新型功能性无机材料,具有抗菌、紫外线屏蔽光热稳定性^[1]等优良性能,广泛应用于染料^[2]、降解^[3]、电池^[4]等领域。由于纳米TiO₂比表面积很大,表现出很强的表面活性,导致纳米TiO₂颗粒极易发生团聚,限制了其在很多领域的应用^[5]。为减缓纳米颗粒的团聚,可在纳米TiO₂表面接枝聚合物链,增强纳米粒子的稳定性,减少纳米粒子之间的团聚。笔者首次利用常用双官能度单体GMA与纳米TiO₂表面的一OH反应后,利用“经表面接枝(grafting through)”并以MMA为单体,采用DDACT为RAFT试剂进行聚合,制备PMMA/TiO₂纳米复合物。

1 实验部分

1.1 主要原料

锐钛矿型纳米TiO₂,颗粒大小为50~100 nm,分析纯;偶氮二异丁氰(AIBN),分析纯,使用前经乙醇重结晶;GMA和MMA均为分析纯,使用前经过柱

除去阻聚剂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)均为分析纯;根据文献[6]合成DDACT。

1.2 实验过程

在超声波分散作用下,纳米TiO₂(6.0 g,75 mmol)和GMA(1.776 g,12.5 mmol)分散于60 mL DMF 1 h。将分散后的混合物转入100 mL三颈瓶,加入硫酸(1.2 mL,质量分数10%)并通N₂,保持溶液温度在98~100℃强烈搅拌10 h。将反应混合液于7 500 r/min的转速下离心10 min,倾去上层溶液,回收下层粒子,在50℃的真空下干燥12 h。将一定量的MMA(15 mL)、去离子水(15 mL)和干燥后的TiO₂(0.05 g)依次加入到60 mL的梨形分液漏斗中,静置10 min溶液分2层。将上层溶液在7 500 r/min转速下离心10 min,得到纳米颗粒。用THF溶解纳米粒子,重复离心直到THF溶液中红外分析检测不到GMA。最终产品(TiO₂-GMA)于50℃的真空下干燥24 h。

DDACT(0.0177 g,0.0486 mmol)、MMA

收稿日期:2010-11-30

作者简介:胡伟(1985-),男,硕士生;冉蓉(1968-),女,博士,副教授,主要从事高分子合成及活性可控自由基聚合的研究,通讯联系人,028-85462890,ranrong@scu.edu.cn。

(4.86 g, 0.0486 mol)、AIBN (1.59 mg, 0.0097 mmol) 和 $\text{TiO}_2\text{-GMA}$ (0.51 g) 超声波分散于 35 mL THF 1 h。聚合控制在密封的安瓿管内进行,每枚安瓿管装 3.5 mL 分散后的溶液并通 N_2 。安瓿管经封管后,放入提前预热 75 ~ 78℃ 的水浴中,在超声波分散作用下,进行 RAFT 聚合反应。反应停止,取出安瓿管并冰浴冷却,加入阻聚剂对苯二酚 (0.05 mL, 质量分数 1%)。反应溶液经离心后取下层纳米粒子。将下层纳米粒子用 THF 溶解并离心,重复 4 次,除去复合物中的均聚物。在 40℃ 真空下,干燥 PMMA/ TiO_2 纳米复合物 24 h。

1.3 表征方法

热重分析 (TGA) 采用上海精科天平 WRT-2P 型微量热天平进行表征;红外分析采用 Thermo Scientific 公司的 Nicolet IS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (IR) 测定; $^1\text{H-NMR}$ 采用 Bruker 公司的 400 MHz NMR 核磁共振仪测定;扫描电镜分析采用日本 JEOL 公司 JSW-5900LV 型扫描电子显微镜 (SEM)。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 表面功能化处理

一定量的 GMA、纳米 TiO_2 和 DMF 溶剂体系中,在 H^+ 的作用下进行单分子亲核取代反应,GMA 的环氧键打开与纳米 TiO_2 粒子表面的 $-\text{OH}$ 反应,使纳米 TiO_2 粒子表面键接上 GMA,实现纳米颗粒表面的功能化,形成 $\text{TiO}_2\text{-GMA}$ 。整个反应过程如图 1 所示。

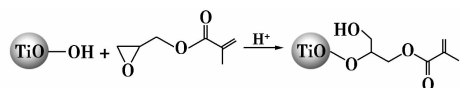
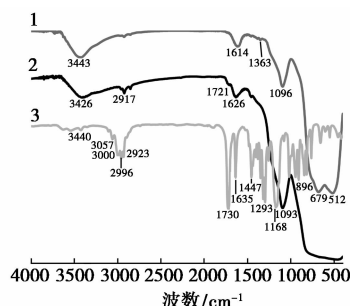


图 1 纳米 TiO_2 表面经 GMA 的功能化处理

图 2 为 400 ~ 4 000 cm^{-1} 内的红外光谱。在未

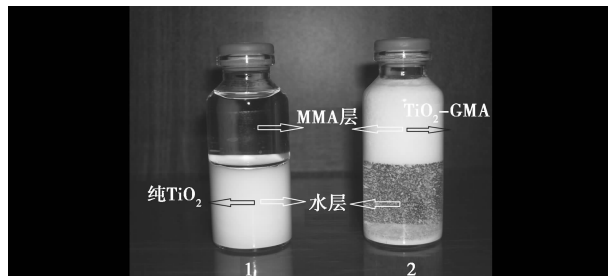


1—未功能化纳米 TiO_2 ; 2—功能化纳米 TiO_2 ; 3—纯 GMA

图 2 未功能化纳米 TiO_2 、功能化纳米 TiO_2 和纯 GMA 的红外谱图

功能化的纳米 TiO_2 的红外光谱图中,1 363 cm^{-1} 处吸收峰是半晶态 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰^[7-8]。在功能化 TiO_2 的红外光谱中,在 1 730 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,未功能化纳米 TiO_2 此处无吸收峰。从红外光谱图可以推断,在 H^+ 催化作用下,GMA 上的环氧结构同纳米 TiO_2 表面的羟基键合,形成功能化的纳米 TiO_2 (即 $\text{TiO}_2\text{-GMA}$)。

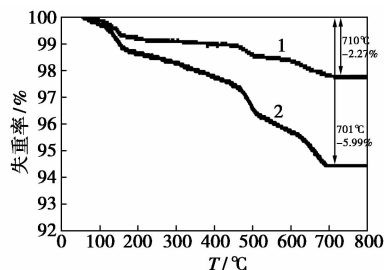
图 3 为纳米 TiO_2 功能化前后在有机溶剂/水中的分配情况,2 个小瓶内含有等量的 MMA 和水,以及等量的未功能化的 TiO_2 与功能化的 TiO_2 。经过 GMA 功能化的纳米 TiO_2 均匀分散在 MMA 相中,表明功能化 TiO_2 表面由亲水性转变为疏水性,即有机基团键接在纳米 TiO_2 表面。



1—未功能化纳米 TiO_2 ; 2—功能化纳米 TiO_2

图 3 纳米 TiO_2 功能化前后在有机溶剂/水中的分散情况

为测出 GMA 在纳米 TiO_2 表面键接的含量,采用 TGA 分别测出 TiO_2 功能化前后的热失重曲线 (图 4)。其中,未功能化 TiO_2 热失重 2.77%,即纳米 TiO_2 表面羟基基团的分解^[9]与表面残余水分的挥发。经 GMA 功能化的纳米 TiO_2 热失重 5.99%,则 GMA 在 TiO_2 表面键接的质量分数约 3.22% (0.22 mmol/g)。



1—未功能化纳米 TiO_2 ; 2—功能化纳米 TiO_2

图 4 TiO_2 功能化前后的热失重曲线

2.2 PMMA/ TiO_2 纳米复合物的制备及表征

将功能性单体 GMA 通过化学键键接到纳米 TiO_2 的表面,在一定的单体、引发剂和 RAFT 试剂下,进行 RAFT 聚合,形成有机/无机纳米复合物。

在RAFT试剂DDACT的调节下,功能化TiO₂纳米粒子表面的双键和单体MMA进行自由基聚合,形成聚合物层。该聚合过程如图5所示。

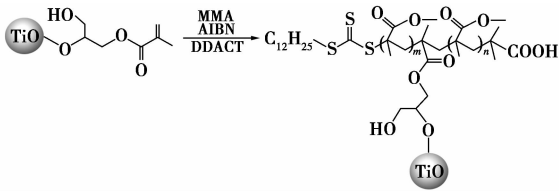
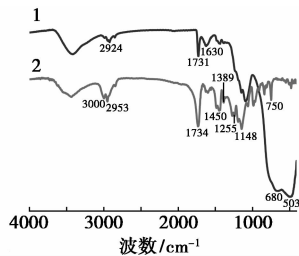


图5 PMMA/TiO₂ 纳米复合物的RAFT聚合过程

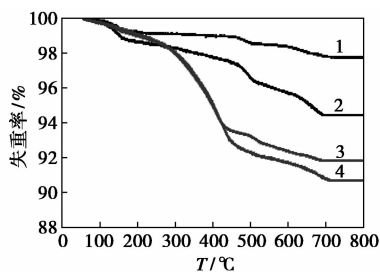
图6为400~4 000 cm⁻¹内PMMA/TiO₂纳米复合物与纯PMMA的红外光谱图。在PMMA/TiO₂纳米复合物红外图谱中,2 924 (ν_{-CH_3})、1 731 cm⁻¹ ($\nu_{-C=O}$)和1 149 cm⁻¹ (ν_{-C-O-C})处的特征吸收峰表明PMMA的存在。综合可见,PMMA已接枝到纳米TiO₂表面。



1—PMMA/TiO₂ 纳米复合物;2—纯PMMA

图6 PMMA/TiO₂ 纳米复合物与纯PMMA的红外光谱图

在氮气气氛下,将纯纳米TiO₂、功能化的TiO₂及PMMA/TiO₂纳米复合物进行热重分析,如图7所示。在200~700℃,未功能化纳米TiO₂的热失重2.27%,功能化TiO₂的热失重为5.99%。曲线3与曲线4分别为RAFT聚合20 h与30 h时产物PMMA/TiO₂复合物的热失重曲线,热失重分别8.36%和9.54%,其中,第一失重区(200℃以下)是

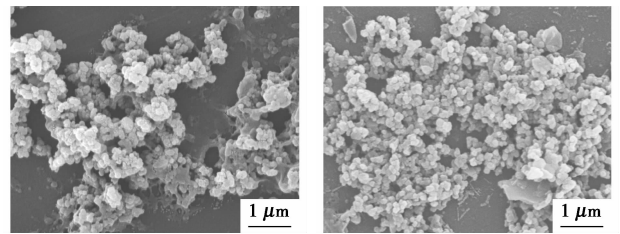


1—未功能化纳米TiO₂;2—功能化的TiO₂;
3,4—PMMA/TiO₂ 纳米复合物(20 h,30 h)

图7 未功能化纳米TiO₂、功能化的TiO₂及PMMA/TiO₂ 纳米复合物的热失重曲线

由于纳米TiO₂表面的羟基基团的分解与表面残余水分的挥发,第二失重区(200~600℃)为纳米TiO₂的接枝壳层PMMA的分解,并随着聚合时间的增加,形成PMMA壳层的含量也增加,但聚合速率很慢,这可能主要是由于RAFT聚合反应固有的阻聚/缓聚作用所致^[10]。结果表明,通过功能性单体GMA功能化的纳米TiO₂,成功制备了PMMA/TiO₂纳米复合物。

利用SEM可检测微观结构及纳米填料在聚合物里的分布状况。SEM用于研究RAFT聚合前后纳米TiO₂的形态变化。图8(a)显示了由球形颗粒团聚组成的未功能化纳米TiO₂的SEM图像,可看到纳米TiO₂颗粒团聚明显。图8(b)显示了由纳米TiO₂与MMA单体进行RAFT接枝聚合形成的PMMA/TiO₂纳米复合物,可以观察到很多直径为100~500 nm的粒子,纳米TiO₂分散得更均匀,纳米颗粒的团聚现象得到减缓。



(a) 未功能化纳米TiO₂

(b) PMMA/TiO₂

图8 纯纳米TiO₂和PMMA/TiO₂的SEM图

3 结语

以功能化单体GMA为改性剂,制备功能化纳米TiO₂。通过RAFT聚合,在功能化的纳米TiO₂表面接枝PMMA是可行的。热重分析表明随聚合时间的增加,纳米颗粒表面接枝聚合物质量也增加,在聚合30 h时,接枝在纳米TiO₂表面的PMMA占7.27%(质量分数)。SEM对纳米TiO₂接枝聚合前后的形貌研究表明,纳米TiO₂表面接枝一层PMMA,PMMA/TiO₂复合物粒径为100~500 nm,纳米TiO₂分散得更均匀,纳米颗粒的团聚现象得到减缓。

参考文献

- [1] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications [J]. Chem Rev, 2007, 107: 2891-2959.
- [2] Petrella A, Tamborra M, Curri M L, et al. Colloidal TiO₂ nanocrystals/MEH-PPV nanocomposites: Photo (electro) chemical study

- [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1554 – 1562.
- [3] 陆伟, 张鹏, 徐瑞芬. 纳米二氧化钛陶瓷球光催化降解非研究[J]. *现代化工*, 2010, 30(1): 106 – 109.
- [4] Bisquert J, Cahen D, Hodes G, *et al.* Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8106 – 8118.
- [5] Jordan J, Jacob K I, Tannenbarm R, *et al.* Experimental trends in polymer nanocomposites: A review [J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 393: 1 – 11.
- [6] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymer from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6754 – 6756.
- [7] Deng C S, James P F, Wright P V. Poly(tetraethylene glycol malonate)-titanium oxide hybrid materials by sol-gel methods [J]. *J Mater Chem*, 1998, 8(1): 153 – 159.
- [8] Park H K, Kim D K, Kim C H. Effect of solvent on titania particle formation and morphology in thermal hydrolysis of TiO_4 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(3): 743 – 749.
- [9] Cui J, Wang W P, You Y Z, *et al.* Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization [J]. *Polymer*, 2004, 45: 8717 – 8721.
- [10] Matyjaszewski K, Davis T P. *Handbook of radical polymerization* [M]. New York: John Wiley and Sons Press, 2002: 629 – 690. ■
-
- (上接第33页)
- [27] Strobel R, Krumeich F, Pratsinis S E, *et al.* Flame-derived Pt/Ba/Ce_xZr_{1-x}O₂: Influence of support on thermal deterioration and behavior as NO_x storage-reduction catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 243(2): 229 – 238.
- [28] Yamazaki K, Takahashi N, Shinjoh H, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53(1): 1 – 12.
- [29] Park J H, Cho H J, Park S J, *et al.* Role of cobalt on γ -Al₂O₃ based NO_x storage catalyst [J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 42 – 43(1): 61 – 64.
- [30] Vijay R, Snively C M, Lauterbach J. Performance of Co-containing NO_x storage and reduction catalysts as a function of cycling condition [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 243(2): 368 – 375.
- [31] Yamazaki K, Takahashi N, Shinjoh H, *et al.* The performance of NO_x storage-reduction catalyst containing Fe-compound after thermal aging [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53(1): 1 – 12.
- [32] Hammache S, Evans L R, Coker E N, *et al.* Impact of copper on the performance and sulfur tolerance of barium-based NO_x storage-reduction catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78(3/4): 315 – 323.
- [33] Kim C H, Qi G S, Dahlberg K, *et al.* Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO_x in Simulated Diesel Exhaust [J]. *Science*, 2010, 327: 1624 – 1627.
- [34] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives [J]. *Catalysis Today*, 2003, 77(4): 419 – 449.
- [35] Burch R. Knowledge and Know-How in Emission Control for Mobile Applications [J]. *Catalysis Reviews Science and Engineering* 2004, 46(3/4): 271 – 333.
- [36] Kim D H, Chin Y H, Kwak J H, *et al.* Changes in Ba phases in BaO/Al₂O₃ upon thermal aging and H₂O treatment [J]. *Catalysis Letters*, 2005, 105(3/4): 259 – 268.
- [37] Casapu M, Grunwaldt J D, Maciejewski M, *et al.* Formation and stability of barium aluminate and cerate in NO_x storage-reduction catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(3/4): 232 – 242.
- [38] Strobel R, Krumeich F, Pratsinis S E, *et al.* Flame-derived Pt/Ba/Ce_xZr_{1-x}O₂: Influence of support on thermal deterioration and behavior as NO_x storage-reduction catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 243(2): 229 – 238.
- [39] Moos R, Zimmermann C, Birkhofer T. Sensor for Directly Determining the State of a NO_x Storage Catalyst [J]. *SAE Paper*, 2008 – 01 – 0447, 2008.
- [40] Kim K, Cho S. The emission development for lean NO_x trap system to meet Tier2Bin5 [J]. *SAE Paper*, 2010 – 01 – 0566, 2010. ■

欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网 (www.distillation.net.cn) 是由中国化工信息中心主办, 服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容; 设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站。联系方式: 010 – 64444095、64444125; distillation@chem-info.gov.cn。