

# 二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合物的 光聚合动力学研究

万涛<sup>1,2</sup>, 冉蓉<sup>1</sup>, 冯飞<sup>1</sup>, 王跃川<sup>1</sup>

(1. 四川大学高分子材料与工程国家重点实验室高分子材料科学与工程学院, 四川 成都 610065;  
2. 成都理工大学材料与生物工程学院, 四川 成都 610059)

**摘要:**研究了以 Span85/Tween80 为表面活性剂的反胶束溶胶-凝胶法光聚合原位合成 TiO<sub>2</sub>/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜, 考察了影响纳米复合薄膜光聚合反应速率的因素, 并用原子力显微镜(AFM)对纳米复合薄膜的表面形态进行了表征。实验结果表明, 减少溶水量和钛酸丁酯浓度、增大光引发剂浓度会增大复合薄膜光聚合反应速率和最终转化率。AFM 结果表明平均尺寸为 25.26 nm 的无机 TiO<sub>2</sub> 粒子均匀分散在有机相基体中, 二氧化钛/聚丙烯酸酯复合薄膜的表面粗糙度参数  $R_a$ 、 $R_z$  和  $R_y$  分别为 1.529~2.263、4.691~16.69 nm 和 10.60~18.97 nm, 表明所合成的纳米复合薄膜的表面粗糙度低, 表面光滑平整, 基本达到了纳米器件对表面精度的要求。

**关键词:**反胶束; 溶胶-凝胶法; 纳米二氧化钛; 光聚合

中图分类号: TQ325.7; TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)04-0032-04

## Photopolymerization kinetic study on titania-polyacrylates nanocomposite

WAN Tao<sup>1,2</sup>, RAN Rong<sup>1</sup>, FENG Fei<sup>1</sup>, WANG Yue-chuan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610061, China; 2. College of materials and bioengineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** The synthesis of titania/polyacrylates nanocomposites via hydrolysis of titanium tetrabutoxide (TTB) by the sol-gel process in Span85/Tween80 reverse micelles and subsequent rapid photopolymerization were studied, and the process parameters that affected the photopolymerization rate were studied also by using Photo-DSC, as well as the inorganic/organic nanocomposite morphologies characterized by atom force microscopy. The results showed that the smaller the molar ratio of water to surfactant and TTB content as well as the higher the photoinitiator concentration, the higher the photopolymerization rate and the final conversion. AFM data demonstrated that the inorganic titania particles with mean diameter of 25.26 nm, were homogeneously distributed in the organic matrix; the surface roughness parameters of the inorganic/organic nanofilm, such as  $R_a$ ,  $R_z$  and  $R_y$ , were 1.529 - 2.263 nm, 4.691 - 16.69 nm and 10.60 - 18.97 nm, respectively, indicative of a flat and slippery surface of the nanofilm.

**Key words:** reverse micelles; sol-gel; nanosized titania; photopolymerization

溶胶-凝胶法已成为材料科学领域的一个研究热点<sup>[1-8]</sup>, 关于这方面的报道层出不穷, 绝大多数是热固化型有机/无机杂化材料<sup>[9-13]</sup>。近年来光固化型有机杂化体系也有报道<sup>[14-17]</sup>, 但还未见采用反胶束溶胶-凝胶法紫外光聚合原位合成纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯杂化材料的报道。紫外光固化技术的优点之一就是生产效率高, 固化速度快, 研究紫外光固化二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜的固化动力学, 目的是通过测定固化组分或光引发剂的单位时间内转化率, 以获得改善和提高光固化速度的量化数据。笔者以 Span85/Tween80 为表面活性剂, 单官能团丙烯酸丁酯和双官能团三丙二醇二丙烯酸酯为光固化混合单体, 钛酸丁酯(TTB)为无机

前驱体, 采用反胶束溶胶-凝胶法原位光聚合合成二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜, 用光照-差示扫描量热(Photo-DSC)研究了溶水量、钛酸丁酯浓度、光引发剂浓度等对光聚合动力学的影响, 并用原子力显微镜(AFM)对纳米复合薄膜的表面形态进行了表征, 合成出厚度 1 mm、纳米二氧化钛粒子平均尺寸 25.26 nm 的淡黄色透明纳米复合薄膜。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

丙烯酸丁酯, 分析纯; 三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、钛酸丁酯(TTB)、光引发剂 1173、Span85(失水山梨醇三油酸酯)、Tween80(聚氧乙烯失水山

梨醇单硬脂酸酯),均为化学纯。

## 1.2 试样的制备

将 15% 质量分数的表面活性剂 Span85/Tween80、少量去离子水在搅拌的条件下滴加到 15 mL 由丙烯酸丁酯和 30% 质量分数的 PGTGA 组成的溶液中,得到均匀透明的反胶束溶液,然后将 30% 质量分数钛酸丁酯在不断搅拌的条件下滴加到反胶束溶液中,得到透明的二氧化钛溶胶,最后加入 5% 用量(以单体的质量计)的光引发剂,搅拌均匀,取 10 mg 左右的样品作光固化反应动力学研究。

## 1.3 DSC 仪的改装

在 CDR-1 型 DSC 仪(上海天平仪器厂)的上方安装一支 250 W 的高压汞灯作为光源,汞灯放入石英夹套内,夹套通冷却水以除去热量。将 DSC 仪中原来用于保温的瓷盖换成石英玻璃盖,用透镜将紫外光聚焦照射在样品池上,所用样品池经压制出一定厚度的凹槽以消除样品表面张力引起的弯月面。称取一定量的样品(10 mg 左右)于锡坩埚中,通入  $N_2$  隔氧,观察在连续光照时的光聚合放热曲线,即可进行光聚合反应动力学的测定。

## 1.4 AFM 研究

应用 Nanoscope III SPM 原子力显微镜研究涂膜表面形貌,采用轻敲模式(Tapping mode)成像。所用探针为商用  $Si_3N_4$  探针,微悬臂长度 200  $\mu m$ ,力常数 0.12 N/m。所有图像均在恒力模式下获得,每个试样至少扫描 24 个点,以保证可靠性和可重现性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光聚合反应机理研究

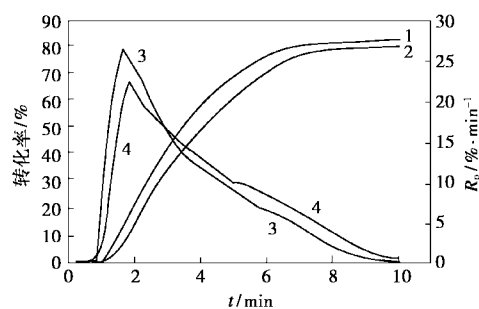
在光引发自由基聚合中,假设体系的链转移反应影响很小,体系处于稳态下的自由基双基终止过程,由于光屏蔽效应、光强分布和混合单体中各单体活性差异以及光固化反应过程中反应基团的活性变化等因素的影响,因此用 Beer-Lambert 定律<sup>[18-19]</sup>对实验数据进行拟合时会出现偏差。

自由基光固化反应为放热反应,通过测定光固化反应过程中的反应热,可以研究光固化反应动力学。通过 Origin 7.5 软件对 Photo-DSC 谱图的放热峰进行积分,可以计算丙烯酸酯单体双键的反应转化率和反应速率<sup>[20]</sup>。

### 2.2 混合单体的光固化反应动力学行为研究

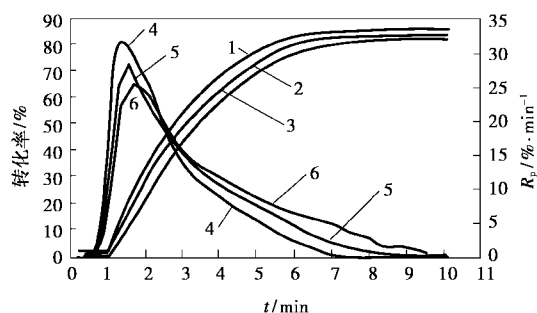
对于所有光固化纳米复合薄膜的单体均为单官能团丙烯酸丁酯和双官能团 TPGDA,且 TPGDA 在单体中所占质量分数为 30%。纳米复合薄膜的光聚

合反应动力学曲线和数据汇总分别见图 1 到图 3 及表 1,可看出含有单官能团和双官能团单体的混合单体固化体系的聚合反应速率( $R_p$ )较高,在反应初期即出现自加速效应,到达最大聚合速率的转化率( $R_{p,max}$ )较低,且平衡转化率较高(>80%)。单官能团丙烯酸酯单体和多官能团丙烯酸酯单体的光聚合反应动力学行为具有互补性,采用混合单体可以得到具有合适柔顺性、收缩率和附着力、较高反应速率和最终转化率的纳米复合薄膜。



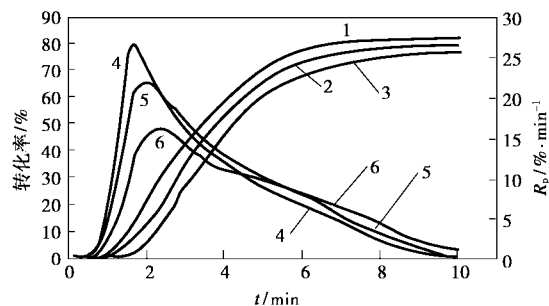
1,2—转化率;3,4— $R_p$ ;1,3— $w_0$  为 5% 时;2,4— $w_0$  为 10% 时  
TTB 质量分数 30%

图 1 溶水量  $w_0$  对光固化反应速率和转化率的影响



1,2,3—转化率;4,5,6— $R_p$ ;1,4—TTB 质量分数为 10%;  
2,5—TTB 质量分数为 20%;3,6—TTB 质量分数为 30%

图 2 TTB 浓度对光固化反应速率和转化率的影响



1,2,3—转化率;4,5,6— $R_p$ ;1,4—光引发剂质量分数为 6.0%;  
2,5—光引发剂质量分数为 4.0%;3,6—光引发剂质量分数为 2.0%

图 3 光引发剂浓度对光固化反应速率和转化率的影响

表 1 全部样品的聚合 Photo-DSC 数据

样本	$w_0$ ①/%		TTB 质量分数②/%			光引发剂质量分数③/%		
	5	10	10	20	30	2	4	6
$R_{p,max}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	26.3	22.5	31.5	28.2	25.5	16.0	21.6	26.3
达到 $R_{p,max}$ 的时间/min	1.6	1.8	1.3	1.5	1.7	2.5	2.1	1.4
达到 $R_{p,max}$ 时的转化率/%	13.1	11.3	13.8	13.4	12.8	16.3	17.4	9.3
10 min 时的转化率/%	82.4	80.3	86.2	84.2	82.3	76.1	79.8	83.4

注:①TTB 质量分数 30%, 光引发剂质量分数 5%; ②溶水量 6%, 光引发剂质量分数 6%; ③溶水量 6%, TTB 质量分数 30%。

### 2.3 溶水量对反应速率和反应转化率的影响

不同溶水量  $w_0$  (水与表面活性剂的浓度之比) 对光聚合反应动力学的影响见图 1 (TTB 质量分数 30%)。从图 1 和表 1 可以看出,  $w_0$  含量减少 1/2, 纳米复合薄膜的聚合速率  $R_{p,max}$  增大到 1.17 倍, 达到  $R_{p,max}$  的反应时间减少 11%, 最终转化率增大 3%。

### 2.4 TTB 浓度对反应速率和反应转化率的影响

TTB 含量对纳米复合薄膜光聚合反应动力学的影响见图 2。从图 2 和表 1 可见, TTB 质量分数从 10% 增大为 30%, 纳米复合薄膜的  $R_{p,max}$  减少 19%, 达到  $R_{p,max}$  的反应时间增大到 1.31 倍, 最终转化率下降 4.5%, 表明纳米复合薄膜光聚合反应速率和最终转化率均随 TTB 浓度的增大而降低。

值得注意的是, 采用快速光固化反应, 可以原位合成 TTB 用量达 30% 质量分数、厚度为 1 mm 的光固化无机/有机杂化材料, 其紫外-可见光谱在可见光区域的透光率较高, 表明杂化材料不存在宏观的相分离, 说明快速光固化反应形成的有机网络可以有效地控制无机相二氧化钛粒子的尺寸, 避免出现宏观的有机-无机相分离。

### 2.5 引发剂浓度对反应速率和反应转化率的影响

图 3 表明了引发剂浓度对纳米复合薄膜光聚合反应速率和转化率的影响。由图 3 和表 1 可见, 光引发剂用量从 2% 增大为 6%, 纳米复合薄膜的  $R_{p,max}$  增大到 1.64 倍, 达到  $R_{p,max}$  的反应时间减少 44%, 最终转化率增大 9.6%, 表明光引发剂浓度增大, 光聚合反应速率和最终转化率均提高。

一般认为, 引发剂浓度过高, 由引发剂光解产生的初级自由基浓度相对增大, 链增长自由基的浓度迅速提高, 单体消耗速率快, 但体系的黏度迅速上升, 自加速效应提前出现, 局部产生了光引发反应的笼蔽效应 (cage effect), 从而使反应后期产生的初级

自由基猝灭, 结果导致单体的最终转化率反而降低。而引发剂浓度太低时, 引发剂光解快速消耗, 反应开始不久就没有新自由基生成, 从而单体转化率也不高。

但本实验结果表明, 光固化反应的反应速率和最终转化率均随引发剂浓度的增大而增大, 表明链自由基向引发剂的诱导分解不大, 其原因可能是原位形成的无机纳米二氧化钛对紫外光的吸收, 降低了引发剂光解产生初级自由基的速率, 由笼蔽效应产生的引发剂诱导分解程度降低。

### 2.6 AFM 表征

二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合材料的 AFM 相结构照片见图 4, 其中暗区为高模量的无机相二氧化钛, 亮区为低模量的聚丙烯酸酯。TTB 用量 (质量分数) 高达 30% 的有机-无机杂化薄膜的二氧化钛的平均尺度为 25.26 nm, 粒径为 20 ~ 32 nm, 且无机相二氧化钛均匀地分散在有机相基体中, 表明通过快速光固化反应形成的有机网络可以有效地控制无机相二氧化钛粒子的尺寸为纳米级, 避免出现宏观的相分离, 进一步证实反胶束溶胶-凝胶法光固化原位合成纳米复合材料方法的有效性。

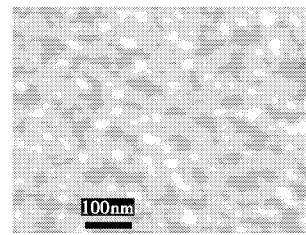


图 4 二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜的 AFM 照片

### 2.7 纳米复合薄膜表面粗糙度研究

通过 AFM 测量薄膜表面的粗糙度值, 主要有 3 种表示方法, 即  $R_a$ 、 $R_z$  和  $R_y$  值 (分别为轮廓算术平均偏差、微观不平度十点高度、轮廓最大高度)。图 5 是二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜的表面三维立体图, 膜尺寸为  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。

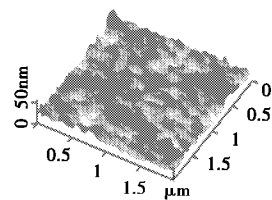


图 5 二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜的表面三维立体图

图中颜色的深浅亮度表示了膜表面纵向的轮廓, 真实反映了膜表面的整体形貌。可看出纳米复

合薄膜的表面比较致密,表面的波动不大。薄膜的 $R_a$ 、 $R_z$ 和 $R_y$ 分别为1.529~2.263、4.691~16.69、10.60~18.97 nm,表明所合成的纳米复合薄膜的表面粗糙度较低,表面光滑平整,基本达到了纳米器件对表面精度的要求。

笔者采用单官能团和双官能团混合单体,单官能团丙烯酸酯单体如丙烯酸丁酯可降低固化膜的交联度,提高柔顺性,而具有较长柔性链段的多元丙烯酸酯活性稀释剂如PGTGA可以在不降低固化速率的前提下保证合适的柔顺性,从而有效避免二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜在光固化过程中产生的龟裂现象,得到表面光洁度高的纳米复合薄膜。

### 3 结论

以Span85/Tween80为表面活性剂,单官能团丙烯酸丁酯和双官能团PGTGA为光固化混合单体,钛酸丁酯为无机前驱体,采用反胶束溶胶-凝胶法原位光聚合合成二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜,研究了溶水量、钛酸丁酯浓度、光引发剂浓度等对光聚合动力学的影响,成功合成出厚度1 mm、纳米二氧化钛粒子平均尺寸25.26 nm的淡黄色透明纳米复合薄膜,该薄膜的表面粗糙度低,表面光滑平整,基本达到了纳米器件对表面精度的要求。

### 参考文献

- [1] Yong J K, Byung K K, Hyungsik C, *et al.* [J]. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2004, 20 - 21: 303 - 310.  
[2] Kitchens C, McLeod M C, Roberts C B. [J]. J Phys Chem: B, 2003, 107

(41): 11331 - 11338.

- [3] Agnoli F, Zhou W L, O' Connor C J. [J]. Advanced Materials, 2001, 13 (22): 1697 - 1699.  
[4] Tamura Sanae, Takeuchi Ken, Mao Guomin, *et al.* [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 559: 103 - 109.  
[5] Kinoshita T, Seino S, Okitsu K, *et al.* [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 359(1 - 2): 46 - 50.  
[6] Dong B H, Li M, Ji M, *et al.* [J]. J Mater Chem, 2002, 12(12): 3677 - 3680.  
[7] Suddhasattwa N, Parvesh S, Indrajit R, *et al.* [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264(1): 89 - 94.  
[8] Dong Hoon Choi, Min Ju Cho, Hyuk Yoon, *et al.* [J]. Optical Materials, 2004, (27): 85 - 89.  
[9] Seung-Yeop Kwak, Sung Ho K I M. [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 2388 - 2394.  
[10] Schottner G. [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3422 - 3435.  
[11] Hay J N, Raval H M. [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3396 - 3403.  
[12] Bekiari V, Stathatos E, Lianos P, *et al.* [J]. Monatshefte fur Chemie, 2001, 132: 97 - 102.  
[13] O'zdilek C, Kazimierzak K, van der Beek D, *et al.* [J]. Polymer, 2004, 45: 5207 - 5214.  
[14] Oh I S, Park N H, Suh K D. [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 968 - 975.  
[15] Hiroyo Segawa, Kanayo Tateishi, Yasuhiko Arai, *et al.* [J]. Thin Solid Films, 2004, 466: 48 - 53.  
[16] Wouters M E L, Wolfs D P, van der Linde M C, *et al.* [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51: 312 - 320.  
[17] Lee I. H, Chen W C. [J]. Chem Mater, 2001, 13: 1137.  
[18] Anseth K S, Newman S M, Bowman C N. [J]. Adv Polym Sci, 1995, 122: 177 - 217.  
[19] Decker C. [J]. Prog Polym Sci, 1996, 21: 593 - 650.  
[20] Aneseth K S, Wang C M, Bowman C N. [J]. Polymer, 1994, 35: 3243.

■

(上接第31页)

由表3可见POSS的加入对涂膜的硬度、抗冲击性、流平性均有不同程度的提高,在涂膜熔融流平时,POSS的笼状结构很容易流动(实际上是滚动),可以起到助流平的作用,从而提高涂膜的流平性及涂膜的光泽。

### 3 结语

采用3种方法尝试调节汽车用丙烯酸粉末罩光清漆漆膜的化学结构,以提高其冲击性能,其中使用十二二酸与饱和一元酸复配固化,使罩光清漆抗冲击性能从30 kg·cm/cm<sup>2</sup>提高到50 kg·cm/cm<sup>2</sup>。又将

纳米二氧化钛(原位聚合)和多面齐聚倍半硅氧烷分别加入粉末罩光漆中,两种物质均能提高漆膜的硬度、抗冲击性、流平性,但纳米二氧化钛降低了涂膜的光泽,而POSS却能提高光泽。

### 参考文献

- [1] 刘登良,边蕴静. [J]. 中国涂料, 2001, 75(3): 9 - 11.  
[2] GB/T1727—1992. 漆膜一般制备方法.  
[3] GB/T1732—1993. 漆膜耐冲击测定方法.  
[4] 金关泰,刘亚康,鲁建民. [J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(3): 34 - 37.  
[5] Lichtenhan J D, Schwab J J, Reinert WA Sr. [J]. Chemical Innovation, 2001, 31(1): 3 - 5. ■