

新型室温酯化法制备纳米SiO₂引发剂和 原位引发聚合*

强小虎 冯利邦 王顺花

(兰州交通大学机电工程学院 兰州 730070)

摘要 提出了一种在室温、潮湿和大气环境等温和条件下,通过酯化反应在纳米 SiO₂ 微球表面接枝偶氮分子,合成纳米 SiO₂ 引发剂的新方法。使用这种纳米 SiO₂ 引发剂原位引发单体苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯进行自由基聚合,在 SiO₂ 表面接枝聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯。结果表明:用合成的纳米 SiO₂ 引发剂原位引发单体聚合后,在纳米 SiO₂ 表面接枝的聚合物约占 SiO₂ 质量的 45%;接枝聚合物后体系的平均粒径从 80 nm 增大到大约 100 nm,得到了以 SiO₂ 为核、以聚合物为壳的无机/有机复合微球。

关键词 复合材料,酯化反应,接枝,纳米 SiO₂,复合微球

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2011)01-0095-04

Fabrication of Nano-SiO₂ Initiator by a Novel Room Temperature Esterification Method and *In-situ* Polymerization

QIANG Xiaohu FENG Libang** WANG Shunhua

(School of Mechatronic Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

* Supported by Natural Science Foundation of Gansu Province No.1010RJZA062, and "Qing Lan" Talent Engineering Funds by Lanzhou Jiaotong University No.QL-08-03A.

Manuscript received July 8, 2010; in revised form October 4, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0931)4957092, E-mail:fenglb@mail.lzjtu.cn

ABSTRACT A novel method for grafting azo-groups onto the surface of SiO₂ nanoparticles to prepare SiO₂-initiator by the esterification reaction under the mild conditions, has been developed. The monomers as styrene or methyl methacrylate was polymerized using azo-group bounded SiO₂ as an initiator, and then polystyrene or poly(methyl methacrylate) chains grow out of the surface of SiO₂ nanoparticles. Results show that polymer grafted onto the surface of SiO₂ nanoparticles accounts of ca. 45% (mass fraction) of SiO₂. As a result, the average particle size increases from 80 nm to 100 nm upon the polymer grafting. Consequently, the core-shell composite particles with polymer on the outside and SiO₂ in the core are obtained.

KEY WORDS composites, esterification reaction, grafting, nano-SiO₂, composite particles

用聚合物对无机纳米微粒表面进行改性可以改善无机微粒在有机介质中的分散性,同时制备出有机/无机纳米复合粒子^[1,2]。这类改性可通过离子聚合、原子转移自由基聚合、分散聚合、乳液聚合等方法来实现^[3,4]。其中分散聚合、乳液聚合等方法的制备条件比较温和,而离子聚合和原子转移自由基聚合

反应一般需要无水、低温或惰性气体保护等苛刻条件。本文提出了一种在室温、潮湿和大气环境等温和条件下,通过酯化反应在纳米 SiO₂ 微球表面接枝偶氮分子、制备纳米 SiO₂ 引发剂的新方法。然后使用该引发剂引发单体进行自由基聚合,在 SiO₂ 表面原位生长聚合物并制备出有机/无机纳米复合粒子。

1 实验方法

1.1 纳米 SiO₂ 引发剂的合成

实验用原料:纳米 SiO₂,平均粒径为 80 nm,用 Stöber 方法合成;3-环氧丙基三甲氧基硅烷(GPS)和 4,4'-偶氮-二(4-氰基戊酸)(ACPA);催化剂

* 甘肃省自然科学基金 1010RJZA062 和兰州交通大学“青蓝”人才工程计划 QL-08-03A 资助项目。

2010 年 7 月 8 日收到初稿;2010 年 10 月 4 日收到修改稿。

本文联系人:冯利邦

DPTS 用对甲苯磺酸和 4-二甲氨基吡啶合成^[5]; 苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 使用前用 5% 的 NaOH 溶液去除阻聚剂。

将 3.0 g 干燥纳米 SiO_2 加入到 60 mL 无水甲苯中, 超声分散 10 min。然后在氮气保护下加入 3.0 mL GPS, 在 110 °C 回流反应 8 h 后依次用甲苯和无水乙醇洗涤并离心分离, 再在 40 °C 真空条件下充分干燥即得到表面键合有环氧基团的改性微球 $\text{SiO}_2\text{-GPS}$ 。将 $\text{SiO}_2\text{-GPS}$ 分散于 pH 值为 3 的稀盐酸中, 在 100 °C 加热回流 2 h。将产物用去离子水洗至中性后再用乙醇洗涤, 离心、干燥后得到表面键合有羟基的改性微球 $\text{SiO}_2\text{-ROH}$ 。

向盛有 60 mL 四氢呋喃和 18 mL N-N-二甲基甲酰胺的混合溶剂的 250 mL 烧瓶中加入 $\text{SiO}_2\text{-ROH}$ (3.0 g)、ACPA(1.5 g) 和 DPTS(0.045 g), 超声分散 10 min 后在磁力搅拌下将溶有 0.09 g 二环己基碳化二亚胺的 30 mL 四氢呋喃溶液逐滴加入, 然后室温下搅拌反应 24 h。反应完成后, 将产物离心分离再

分别用四氢呋喃和甲苯重新分散、洗涤。在室温下真空干燥后得到白色粉状产物, 便是表面接枝有偶氮引发基团的纳米二氧化硅 $\text{SiO}_2\text{-azo}$, 产率约为 80%。

1.2 $\text{SiO}_2\text{-azo}$ 原位引发 St 或 MMA 聚合

将 1.0 g $\text{SiO}_2\text{-azo}$ 和 5.0 g St 或 MMA 加入盛有 5 g 甲苯的 100 mL 三口瓶中, 氮气保护下在 70 °C 反应 12 h。反应完成后, 用甲醇 (对 St 聚合体系) 或无水乙醚 (对 MMA 聚合体系) 分别沉淀反应物并离心分离, 然后在超声作用下将沉淀用甲苯分散, 再分别进行沉淀。以上操作分别循环 3 次以除去未接枝在 SiO_2 表面的聚合物。最后将产物在 40 °C 真空干燥, 即得到表面分别接枝有聚苯乙烯 (PS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的复合纳米微球。

纳米 SiO_2 的表面改性、引发剂接枝及复合微球的制备过程, 如图 1 所示。

1.3 材料的表征

用德国布鲁克 VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪测试红外光谱 (FTIR), 用日本岛津 DSC-60

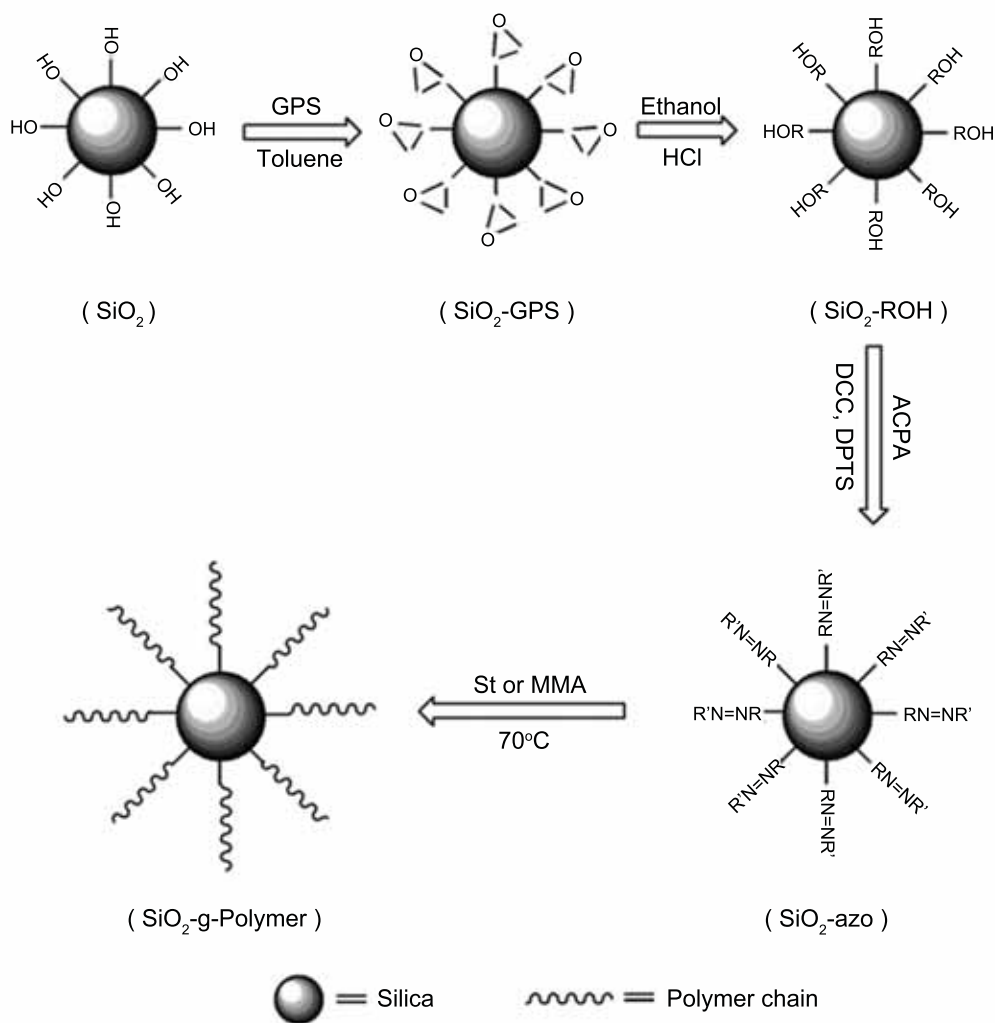


图 1 SiO_2 表面修饰改性及原位引发聚合示意图

Fig.1 Schematic representation of SiO_2 surface modification and in-situ polymerization

差示扫描热分析 (DSC) 测试热转变温度, 用日本日立 H-800 投射电镜观察试样形貌。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 表面改性及引发剂接枝

用 GPS 对纳米 SiO₂ 表面改性后, 分别得到了表面修饰有环氧基和烷羟基基团的改性微球^[6,7]。然后在室温和大气环境等温和条件下, 通过烷羟基和 ACPA 中的羧基发生酯化反应将偶氮基团接枝到 SiO₂ 表面, 从而制备出表面键合有引发剂分子的纳米微球 SiO₂-azo。图 2 中曲线 a, b 分别为 SiO₂ 和 SiO₂-azo 的红外光谱。可以看出: 在 1020-1110 和 465 cm⁻¹ 均分别出现了 Si-O-Si 的非对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 在 970 和 808 cm⁻¹ 均分别存在 Si-OH 的弯曲振动和伸缩振动吸收峰。而相对于原始 SiO₂ 的红外光谱, 图 2b 中在 1470 和 2800-

2950 cm⁻¹ 新出现了一-CH₂-基团的伸缩振动峰, 在 1740 cm⁻¹ 出现了羰基的吸收峰。这表明, ACPA 分子被成功接枝到 SiO₂ 表面, 从而制备出含偶氮基团的引发剂 SiO₂-azo。

同时, 用 DSC 对 SiO₂ 表面引发剂的接枝进行了表征, 结果如图 3 所示。可以发现: 在原始 SiO₂ 的 DSC 曲线 (曲线 a) 中没有出现放热峰, 而 ACPA (曲线 b) 和 SiO₂-azo (曲线 c) 的 DSC 曲线上在 120-140 °C 都出现了一个十分明显的放热峰, 是偶氮基团的热分解产生的放热现象造成的, 这从另一角度证明引发剂分子被成功接枝到纳米 SiO₂ 表面。通过计算 SiO₂-azo 和 ACPA 的放热峰面积并进行对比可知, SiO₂ 表面 ACPA 的接枝量为 0.25 mmol/g。

2.2 St/MMA 原位聚合及纳米复合微球的制备

用 SiO₂-azo 作为引发剂引发单体 St 或 MMA

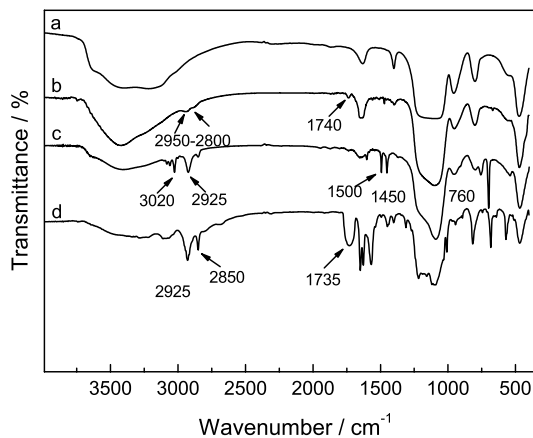


图 2 SiO₂(a)、SiO₂-azo(b)、SiO₂-PS(c) 和 SiO₂-PMMA(d) 的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of SiO₂ (a), SiO₂-azo (b), SiO₂-PS (c), and SiO₂-PMMA (d)

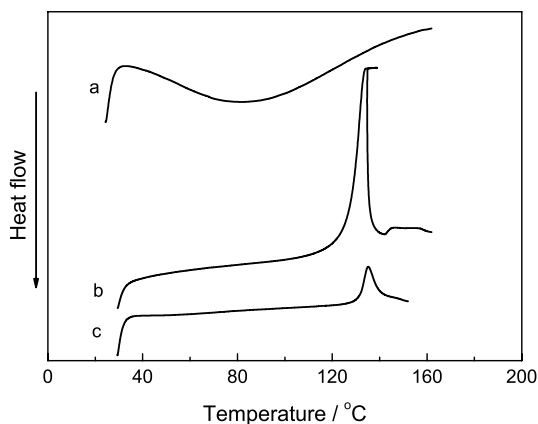


图 3 SiO₂(a)、ACPA(b) 和 SiO₂-azo(c) 的 DSC 测试曲线

Fig.3 DSC curves of SiO₂ (a), ACPA (b), and SiO₂-azo (c)

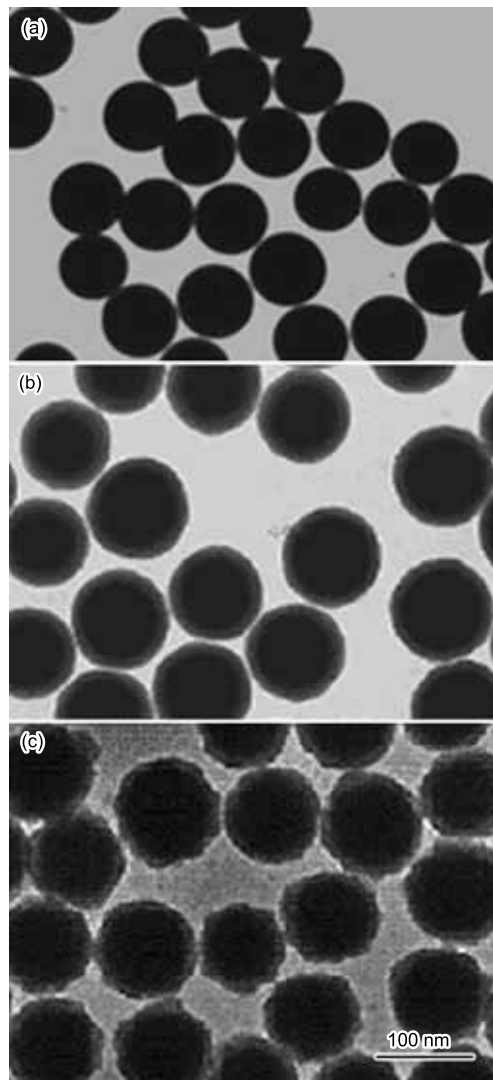


图 4 SiO₂(a)、SiO₂-PS(b) 和 SiO₂-PMMA(c) 的透射电镜照片

Fig.4 TEM images of SiO₂ (a), SiO₂-PS (b), and SiO₂-PMMA (c)

进行自由基聚合,可以制备出表面接枝有聚合物的 SiO₂ 纳米复合微球。图 2 中曲线 c, d 分别为 SiO₂-PS 和 SiO₂-PMMA 复合微球的红外谱图。相对于 SiO₂ (图 2a) 和 SiO₂-azo(图 2b) 的红外谱图, 曲线 c, d 中均在 3020-2850 cm⁻¹ 出现了十分明显的 -CH₂- 基团的伸缩振动吸收峰; 曲线 c 在 2000-1700、1500、1450、760 cm⁻¹ 还出现了苯环的特征吸收峰, 是 PS 产生的吸收; 而曲线 d 中在 1735 cm⁻¹ 处酯基的吸收峰十分突出, 是 PMMA 中的酯基产生的吸收。同时, SiO₂ 的特征吸收峰依然存在。由于通过反复的分散-离心过程去除了未接枝到 SiO₂ 表面的 PS 和 PMMA, 这些现象说明 SiO₂-azo 原位引发单体 St 和 MMA 发生了聚合反应, 在纳米 SiO₂ 表面成功接枝上 PS 和 PMMA 高分子链, 从而分别制备出 SiO₂-PS 和 SiO₂-PMMA 纳米复合微球。

用 TEM 对原始 SiO₂ 和得到的复合微球的形态进行了观察, 结果如图 4 所示。可以看出, 原始 SiO₂ 具有球形形态, 其平均粒径约为 80 nm(图 4a)。而接枝有 PS 和 PMMA 的复合微球同样呈球形, 其粒径明显增大, 约为 100 nm(图 4b 和图 4c)。同时, 复合微球内外层的对比度不同, 内层较深。说明复合微球的内层为电子密度较大的 SiO₂, 而外层为电子密度较小、厚度约为 10 nm 的有机物壳层, 表明复合微球具有核-壳结构。通过对复合微球进行热失重分析(TGA) 得知: 实际接枝到 SiO₂ 微球表面的聚合物约占 SiO₂ 质量的 45%。

3 结 论

提出了一种通过室温酯化反应在纳米微球表面接枝偶氮引发剂分子、制备具有热引发作用的纳米

微球的新方法。使用该纳米微球作为引发剂原位引发单体进行自由基聚合, 可在无机微球表面接枝上聚合物, 制备出具有核-壳结构的无机/有机复合微球。

参 考 文 献

- 1 S.K.Rhodes, R.H.Lambeth, J.Gonzales, J.S.Moore, J.A.Lewis, Cationic comb polymer superdispersants for colloidal silica suspensions, *Langmuir*, **25**, 6787(2009)
- 2 DU Lijun, QIN Wei, JIANG Binbo, WU Wenqing, WANG Jingdai, YANG Yongrong, Preparation and characterization of silica/poly(styrene-co-acrylic acid) core-shell composite particles, *Chinese Journal of Materials Research*, **24**(2), 182(2010)
(杜丽君, 秦伟, 蒋斌波, 吴文清, 王靖岱, 阳永荣, 硅胶/聚苯乙烯-丙烯酸核壳结构复合粒子的制备和表征, *材料研究学报*, **24**(2), 182(2010))
- 3 J.Ueda, W.Gang, K.Shirai, T.Yamauchi, N.Tsubokawa, Cationic graft polymerization onto silica nanoparticle surface in a solvent-free dry-system, *Polym. Bull.*, **60**, 617(2008)
- 4 C.Airaud, E.Ibarboure, C.Gaillard, V.Heroguez, Nanostructured polymer composite nanoparticles synthesized in a single step via simultaneous ROMP and ATRP under microemulsion conditions, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **47**, 4014(2009)
- 5 L.B.Feng, H.X.Fang, S.X.Zhou, L.M.Wu, One-step method for synthesis of PDMS-based macroazoinitiators and block copolymers from the initiators, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1575(2006)
- 6 L.B.Feng, H.Li, M.J.Yang, X.W.Wang, Synthesis of SiO₂/polystyrene hybrid particles via an esterification method, *Colloid Polym. Sci.*, **288**, 673(2010)
- 7 L.B.Feng, Y.L.Wang, N.Wang, Y.X.Ma, Preparation of poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles using a facile esterification condensation method, *Polym. Bull.*, **63**, 313(2009)