

纳米 SiO₂ 锚固光敏基团引发 MMA 光接枝聚合研究^{*}

刘晓暄^{1,2,**} 白迎坤² 荆燕妮² 王洪波² 陈 兵² 吴光国²

(¹广东工业大学材料与能源学院高分子材料与工程系 广州 510006)

(²汕头大学理学院化学系 汕头 515063)

摘 要 对纳米 SiO₂ 进行了锚固光引发剂的表面修饰,进而引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)光接枝聚合制备有机/无机复合粒子.纳米 SiO₂ 粒子首先用氯化亚砷进行表面氯化,再与光引发剂 2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮(Irgacure²⁹⁵⁹)反应从而锚固上光引发剂.通过紫外光引发 MMA 在经过修饰过的纳米 SiO₂ 表面上进行表面光接枝聚合.采用 IR、TGA 和 TEM 等方法表征了接枝前后纳米粒子的变化,证明了表面接枝物的存在,并研究了不同反应条件对单体转化率、接枝率和接枝效率的影响.研究表明,搅拌对接枝过程的影响比较显著.TGA 结果显示未搅拌聚合时接枝率只能达到比较小的程度,而在搅拌条件下 180 min 内 MMA 的接枝率可达到 110%.

关键词 光引发剂, 纳米 SiO₂, 表面修饰, MMA, 光接枝聚合, 热稳定性

纳米 SiO₂ 是目前聚合物改性中应用最为广泛的无机纳米材料之一.但是,由于它尺寸较小,表面能大,很容易团聚成聚集态而失去原有的各种特殊性能,与聚合物复合时,难以达到纳米尺度的均匀分散.对纳米 SiO₂ 粒子进行有机化处理,如在纳米 SiO₂ 粒子表面进行光接枝改性,可提高纳米 SiO₂ 粒子与聚合物的相容性,并使其在聚合物基体中均匀分散^[1].纳米 SiO₂ 粒子表面接枝聚合物的方法很多, Van^[2] 等研究了在纳米 SiO₂ 表面通过引入乙烯基可聚合基团,在引发剂存在下引发 *N*-乙烯基吡咯烷酮在纳米 SiO₂ 表面上的接枝聚合.在纳米 SiO₂ 粒子表面引入可聚合基团,从而实现纳米 SiO₂ 粒子表面接枝高分子链的研究报道很多^[3~5].但这种接枝方法的接枝率和接枝效率都很低,难以达到较高的接枝密度.近年来发展起来一种表面引发聚合反应^[6].由于接枝聚合反应从纳米粒子表面引发,因此可以制备高键合密度和高接枝率的聚合物接枝层,并且可以用于制备结构可控、设计有序的有机/无机纳米复合材料.Tsubokawa 等^[7] 研究了在纳米 SiO₂ 表面引入偶氮类化合物,引发 MMA 单体聚合,考察了单体转化率和聚合时间对接枝率的影响.Kasseh 等^[8] 研究了在纳米 SiO₂ 表面引入过氧化基团,引发苯乙烯进行氮氧自由基调控聚合,合成了聚苯乙烯

接枝纳米 SiO₂ (PS-*g*-SiO₂) 粒子,并研究了接枝聚合物的分子量及其分布与聚合时间的关系.上述的研究方法都是通过热聚合来实现纳米粒子的表面引发接枝聚合.由于热聚合需要较高的引发聚合温度(如 125℃),生成副产物和均聚物的反应难以控制.而光聚合过程由于要求温度低(室温)、操作方便、反应快捷^[9,10] 等优点,已被许多人应用到纳米粒子表面接枝聚合中.Shirai 等^[11] 研究了纳米粒子表面引入含氯基团,和 Mn₂(CO)₁₀ 共同构成光引发基团,在紫外光照射下引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)本体光接枝聚合,在 90 min 内接枝率和接枝效率可分别达到 714.6% 和 80%,而用热引发聚合的反应时间一般需要 10 h 以上,接枝率才有 50% 左右.

本文采用氯化亚砷和 2-羟基-2-[4'-(2-羟基乙氧基)苯甲酰基]丙烷(Irgacure²⁹⁵⁹)将光敏基团锚固在纳米 SiO₂ 表面,在紫外光照射下引发 MMA 聚合制备有机/无机纳米复合粒子,并对接枝聚合过程和制备的纳米复合粒子进行了性能表征.与 Shirai 等的研究相比,该方法的最大的优势就是采用溶液聚合的方法达到了较高的接枝率和接枝效率,减少了 MMA 单体的使用量,节省了原料.而与溶液光接枝聚合相比^[12],其接枝率和接枝效率的提高就更明显.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 SiO₂ 粒子, 平均粒径 15~20 nm, 四川绵竹金桂化工材料有限公司, 使用前真空干燥 12 h. 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 天津化学品有限公司, 使用前用 5% NaOH 水溶液进行碱洗除去阻聚剂后减压蒸馏纯化, 冷藏保存备用. Irgacure²⁹⁵⁹, Ciba 公司. 氯化亚砷, 分析纯, 汕头市西陇化工厂. 其他试剂如甲苯、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、甲醇和苯等均为分析纯.

实验所用光源为 CHG-200 型 200W 紫外光源, 光强程序可调, 北京奥博迪光电技术有限公司. 光强用 UV-A 型紫外辐照计测量, 敏感波长范围 254~420 nm, 北京师范大学光电仪器厂. 光接枝聚合产物的接枝率和接枝效率用美国 TA 公司生产的 Q 50 TGA 进行热失重表征, 氮气气氛, 升温速率 20 K/min, 温度范围 50~700℃. 根据 150~700℃ 的热失重结果计算接枝率和接枝效率.

采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计 (UV/Vis/NIR Spectrophotometer) 对样品进行分析. 固体样品在积分球附件辅助下进行表面漫反射, 测其反射线的吸收曲线.

采用美国 Nicolet 公司生产的 Magna 750 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行表征. 样品用 KBr 压片, 红外数据用 EZ OMNIC 软件进行处理.

样品的 TEM 用 H-7000 透射式电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 进行分析. 样品超声分散于分散介质(乙醇)中, 滴在 100 目铜网上, 自然晾干.

1.2 纳米 SiO₂ 粒子表面锚固光敏剂

将已干燥的纳米 SiO₂ 粒子 6.0 g, 氯化亚砷 70 mL, 苯 70 mL 加入到 250 mL 烧瓶中, 超声分散 5 min 后, 在磁力搅拌下回流 50 h. 在反应温度下蒸出剩余的溶剂和氯化亚砷, 在 90℃ 下真空干燥, 得到表面氯化的纳米 SiO₂ 粒子, 记为 Silica-Cl.

将 Silica-Cl 5.0 g, 光敏剂(Irgacure²⁹⁵⁹)5.0 g, NaHCO₃ 0.2 g, DMF 100 mL 加入到 200 mL 锥形瓶中, 超声分散 5 min 后, 室温下搅拌反应 12 h, 高速离心分离除去未反应的光敏剂和 DMF. 再次分散到乙醇中离心分离, 反复多次以彻底除去表面吸

附的光敏剂. 在 50℃ 下真空干燥 12 h, 得到表面锚固了光敏剂的纳米 SiO₂ 粒子, 低温避光保存, 记为 Silica-2959.

1.3 纳米 SiO₂ 粒子表面光接枝聚合

1.3.1 未搅拌条件下聚合 将 Silica-2959 0.3 g, MMA 5.0 mL 和甲苯 5.0 mL 加入到石英反应器中, 超声分散 5 min 使纳米粒子均匀分散在溶液中. 光照前在悬浮液通 N₂ 除氧 10 min 后, 在紫外光照射下引发 MMA 聚合, 整个反应过程中匀速通 N₂ 保护.

1.3.2 搅拌条件下聚合 将 Silica-2959 0.3 g, MMA 5.0 mL 和甲苯 5.0 mL 加入到石英反应器中, 超声分散 5 min 使纳米粒子均匀分散在溶液中. 在磁力搅拌下往悬浮液通 N₂ 除氧 10 min 后, 在紫外光照射下引发 MMA 聚合, 整个反应过程中匀速通 N₂ 保护并一直磁力搅拌.

采用上述两种方法进行反应时, 紫外光源的辐照光强固定为 10.9 mW/cm², 辐照距离为 20 cm. 聚合反应一定时间后关闭光源, 产物用大量甲醇沉淀, 减压抽滤后, 在 50℃ 下真空干燥 12 h. 单体转化率(C_v%)按照式(1)来计算:

$$C_v\% = (A - B/C) \times 100 \quad (1)$$

式中 A 为所得产物总量(g); B 为 Silica-2959 加入量(g); C 为单体 MMA(g).

1.4 接枝率和接枝效率的计算

将聚合反应得到的产物超声分散到 THF 中, 用离心机进行高速(转速为 10⁵ r/min)离心分离, 弃去上层液体, 得到的固体经超声波分散到 THF 中, 再次离心分离, 反复进行数次, 直到分离出的上层清液中没有聚合物. 将离心管中固体在 50℃ 下真空干燥 12 h, 根据热重分析结果, 接枝率(G_v%)和接枝效率(G_e%)分别用式(2)和式(3)计算:

$$G_v\% = (D/B) \times 100 \quad (2)$$

$$G_e\% = (D/E) \times 100 \quad (3)$$

式中 A、B 和 C 同式(1); D 为接枝 PMMA 量(g); E 为聚合 PMMA 总量(g).

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 粒子表面锚固光敏剂

纳米 SiO₂ 粒子表面存在的大量 -OH 基团使其可以与其他官能团进行反应, 氯化亚砷(SOCl₂)是有机合成中常用的一-OH、-COOH 等基团的氯

化剂.先用氯化亚砷对纳米 SiO₂ 粒子进行氯化,为下一步锚固光敏剂做准备^[9].纳米粒子表面氯化过程如图 1 所示.

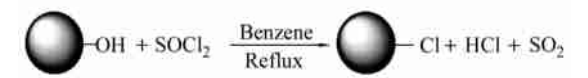


Fig. 1 Chlorination of silanol groups with thionyl chloride

经 SOCl₂ 处理的纳米 SiO₂ 粒子真空干燥后,用 AgNO₃ 滴定法测定表面 -Cl 基团含量^[8].具体方法是将 NaCO₃ 0.01 g 和去离子水 25 mL 加入到 50 mL 锥形瓶中,再加入 Silica-Cl 0.1 g,超声分散 5 min 后,用 0.1 mol/L AgNO₃ 标准溶液滴定产生的氯离子含量.滴定结果表明,纳米粒子表面 -Cl 基团的含量是 0.48 mmol/g.

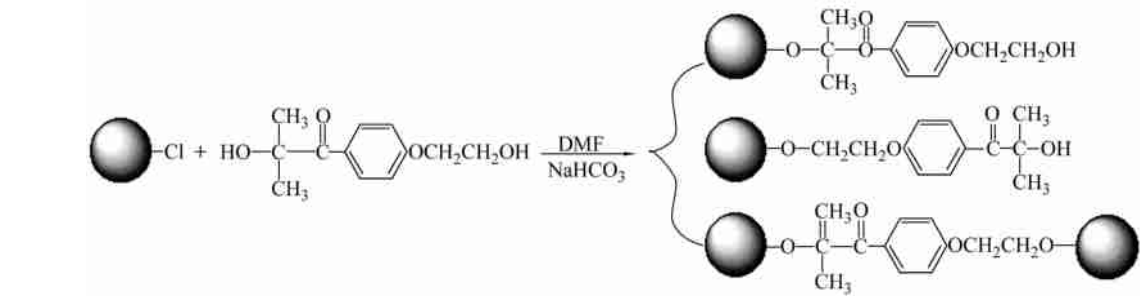


Fig. 3 Nano-silica surface activation by Irgacure2959

Irgacure2959 两端都含有一 OH 基团,理论上讲都可以和 Si-Cl 键反应,因此反应后 Silica-2959 应该有 3 种结构.研究证明 Irgacure2959 两端的一 OH 都可以与 Si-Cl 键发生反应,而这种结构在提高聚合物接枝率和接枝效率方面起到了关键作用.

未处理 SiO₂ 粒子、表面锚固光敏基团的纳米 SiO₂ 粒子和 Irgacure2959 的紫外吸收曲线如图 4 所示.

图 4 表明,改性的纳米 SiO₂ 粒子在 200~500 nm 范围对紫外线无吸收,而经过锚固光敏基团的 SiO₂ 粒子在 208 nm 和 288 nm 处出现了 Irgacure2959 的紫外特征吸收峰,并出现了红移现象,Irgacure2959 在 248 nm 附近的紫外吸收峰消失.可能是因为其与 Silica-Cl 反应后,与分子链端基相连接的纳米 SiO₂ 粒子对紫外光的屏蔽作用造成.同时由于测定条件的变化,Irgacure2959 在固态时其漫反射的紫外吸收光谱与液态时吸收光谱也会有变化.实验证明 Silica-2959 仍具有吸收

表面经 SOCl₂ 处理的纳米 SiO₂ 粒子含有强极性的 Si-Cl 键,Si-Cl 键可以和亲核试剂(-OH、-COOH、-NH₂ 等)进一步反应,从而在纳米 SiO₂ 粒子表面引入各种反应基团.本文用其与 Irgacure2959 反应引入光敏基团.Irgacure2959 的结构式如图 2 所示.

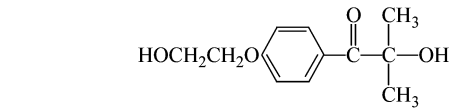


Fig. 2 Structure of Irgacure2959 using as an initiator

其结构中含有两个 -OH 基团,在催化剂 NaHCO₃ 作用下很容易和纳米 SiO₂ 粒子表面强极性的 Si-Cl 键反应,反应过程如图 3.

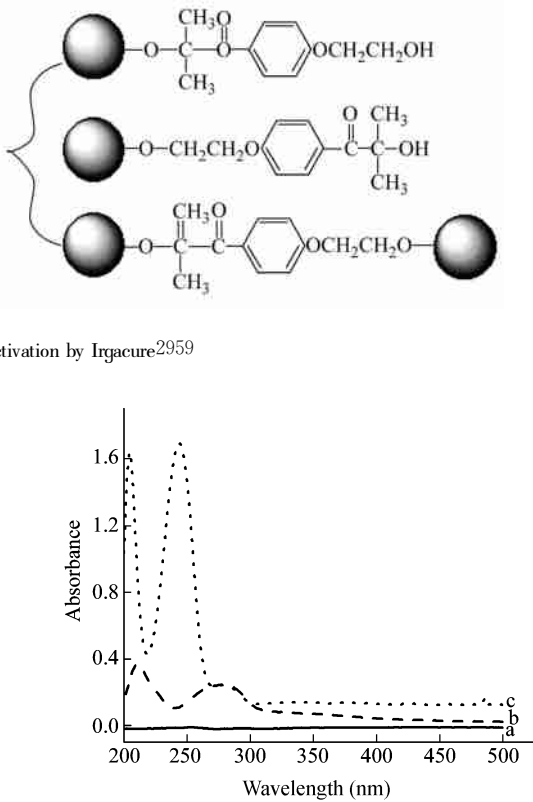


Fig. 4 UV absorption spectra of Silica (a), Silica-2959 (b) and Irgacure2959 (c)

紫外光并引发乙烯基单体聚合的能力.同时,在相同条件下,用等量的未经氯化处理的纳米 SiO₂ 粒子与光敏剂反应,其表面经紫外吸收光谱证明也可吸附少量光敏基团,但是经过数次洗涤后可以被完全除去.因此,可以说明光敏基团通过与 Silica-Cl 反应,以化学键形式结合到纳米 SiO₂ 粒子表面.

2.2 纳米 SiO₂ 粒子表面光引发接枝聚合

在紫外光固化方面,Irgacure2959 作为新型光引发剂有着非常广泛的应用,其结构中存在的苯甲酰基吸收紫外光能量后,能够生成有引发能力自由基碎片的引发剂.在光引发剂体系中,这种类型被称为 α 断裂(又称 Norrish I 型反应),其断裂机理如图 5 所示^[13].

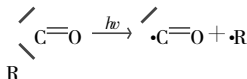


Fig. 5 Mechanism of the α rupture with Norrish I

α 断裂(又称 Norrish I 型反应)是酮类化合物的典型反应之一,是通过三重态引起键的断裂产

生自由基的.其产生的苯甲酰(或取代苯甲酰)自由基是活性的,可以引发聚合反应的发生,而同时生成另一碎片,则或可直接引发聚合反应发生,或可通过进一步的分解而产生活性自由基.由于 Irgacure2959 的遵循 α 断裂机理,因此其吸收紫外光能量后会产生取代苯甲酰自由基和另一自由基碎片,二者都可以引发乙烯基单体的自由基聚合.本文的实验基础是利用其端羟基与经过功能化的纳米 SiO₂ 粒子结合,因此对其 α 断裂机理不会造成太大影响,亦即纳米 SiO₂ 粒子表面锚固的引发剂在紫外光能量作用下仍可以产生具有引发自由基聚合能力的活性自由基.在紫外光照射下由 Silica-2959 引发乙烯基单体聚合反应如图 6 所示.

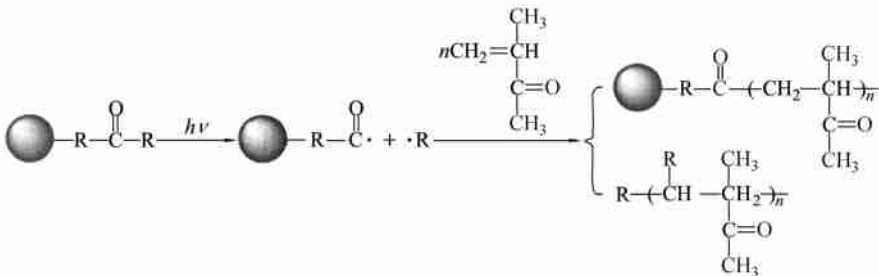


Fig. 6 Schematic reaction of the photo-grafting polymerization of MMA monomers initiated by Silica-2959

在紫外光照射下 Silica-2959 光解可能会产生两种主要的活性自由基(图 6),一种是表面自由基,引发聚合物接枝链从纳米粒子表面增长,生成 PMMA-g-Silica;一种是游离自由基,引发 MMA 聚合物在溶液中增长生成游离的均聚物.

为了验证 Silica-2959 是否具有引发功能,我们分别在未经改性的纳米 SiO₂ 粒子、表面锚固光敏基团的纳米 SiO₂ 粒子存在下进行光引发 MMA 接枝聚合,同时在相同条件下加入未经改性的纳米 SiO₂ 粒子和 Irgacure2959 进行光引发聚合.所有产物经甲醇沉淀和 THF 反复清洗后聚合物及接枝物含量如表 1 所示.

Table 1 Conversion and grafting ratio of MMA in the photo-grafting polymerization under various substrates

Substrates	Conversion(%)	Grafting ratio(%)
Silica	0	—
Silica-2959	4.1	41.4
Silica and Irgacure2959	5.2	—

The condition of the polymerization;Silica,0.3 g; MMA, 5 mL; toluene, 5 mL; temperature, 27℃; exposure time, 30 min

光照下不能引发 MMA 聚合,而直接加入光敏剂虽然可以引发 MMA 聚合,但是经洗涤后聚合物可以完全除去,说明其不能在纳米 SiO₂ 粒子表面引发接枝聚合.而 Silica-2959 存在下 MMA 经 UV 辐照 30 min 后能发生自由基聚合反应,产物经数次 THF 洗涤并用纯净 THF 抽提 24 h 后仍有 PMMA 的存在.Silica-2959 引发 MMA 聚合得到的复合粒子的红外光谱图如图 7.

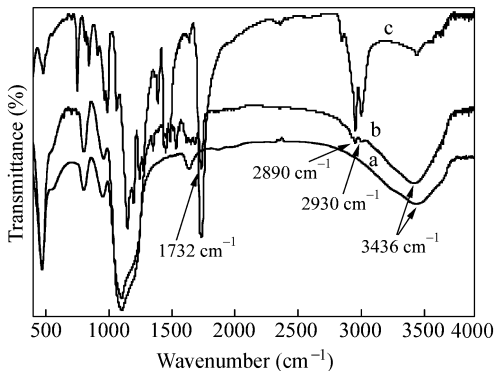


Fig. 7 FTIR spectra of silica particles (a), PMMA-g-silica (b) and PMMA (c)

研究结果表明,未经处理的纳米 SiO₂ 粒子在

图 7 表明, 与纳米 SiO₂ 粒子 (a 线) 相比, PMMA-*g*-Silica (b 线) 在 1732、2890 cm⁻¹ 和 2930 cm⁻¹ 附近出现了明显的吸收峰, 分别归属于 PMMA (c 线) 中 C=O 的伸缩振动吸收峰和 -CH₃、-CH₂- 的伸缩振动吸收峰. 由此我们可以证明有一定量的 MMA 通过化学键合的方式接枝到纳米 SiO₂ 粒子表面上. 同时纳米 SiO₂ 粒子 (a 线) 相比, PMMA-*g*-Silica (b 线) 在 3436 cm⁻¹ 处都有一 OH 吸收峰的存在, 这说明纳米粒子表面含有可功能化的一 OH, 并且接枝后粒子仍具有纳米尺寸, TEM 图谱也证实了此结论.

2.3 接枝率和接枝效率

图 8 是在紫外光照射下用 Silica-2959 引发 MMA 在未进行搅拌条件下接枝聚合反应单体转化率和接枝率与聚合时间的关系曲线图. 研究表明, 随着聚合时间的增加, 单体 MMA 的转化率成近直线增加, 聚合 180 min 其转化率可以达到 13% 左右, 而接枝率只可以达到 25% 左右, 且随着聚合时间的增加接枝率增加越来越缓慢.

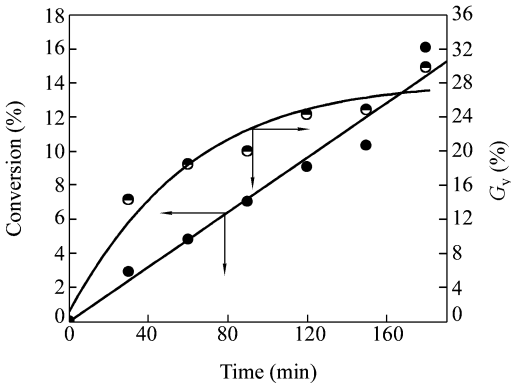


Fig. 8 Relationship of monomer conversion and grafting ratio with exposure time for the photo-grafting polymerization of MMA initiated by Silica-2959 without the stirring in the presence of nitrogen

图 9 是用 Silica-2959 引发 MMA 在未搅拌条件下光接枝聚合反应的接枝率和接枝效率与转化率之间的关系曲线图. 研究表明, 在不搅拌的条件下, PMMA 也可以接枝到纳米 SiO₂ 粒子表面, 但是接枝率相当低, 其接枝效率则随着转化率的增加而迅速下降. 造成这种现象的原因可能是由于没有搅拌分散, 在光接枝聚合的开始阶段, Silica-2959 产生的表面自由基和游离自由基同时引发 MMA 聚合, 此时接枝效率较高. 而到聚合后期, 由于已生成的大量高分子链不能及时分散开来, 已接枝的聚合物链覆盖了部分表面, 使得纳米

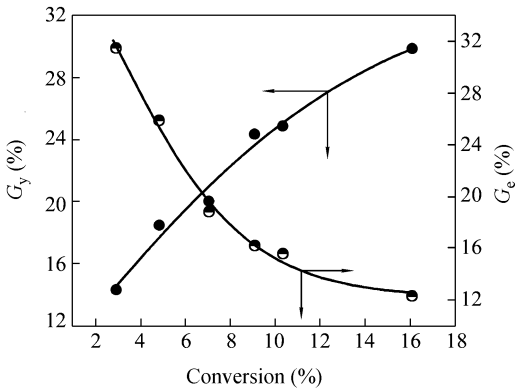


Fig. 9 Relationship of the grafting ratio and grafting efficiency with monomer conversion for the photo-grafting polymerization of MMA initiated by Silica-2959 without the stirring in the presence of nitrogen

SiO₂ 粒子被包覆在内部, 使其表面的链增长受到抑制. 同时非接枝聚合又可生成大量的 PMMA 均聚物, 使得接枝效率下降到比较低的水平, 严重影响了接枝聚合的进行.

图 10 是相同条件下用 Silica-2959 引发 MMA 在搅拌条件下接枝聚合反应单体转化率和接枝率与聚合时间的关系曲线图. 结果表明, 和未搅拌时相比, 单体转化率并没有太大的变化, 然而接枝率却增大了将近 5 倍, 由原来的 28% 增大到 110% 左右, 且随着聚合时间的增加, 其接枝率有明显的增大趋势.

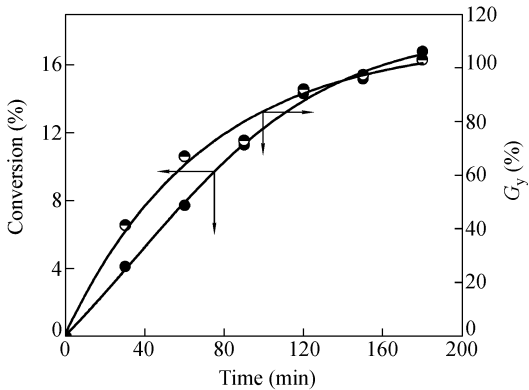


Fig. 10 Relationship of monomer conversion and grafting ratio with exposure time for the photo-grafting polymerization of MMA initiated by Silica-2959 with the stirring in the presence of nitrogen

图 11 是相同条件下用 Silica-2959 引发 MMA 在搅拌条件下接枝聚合反应接枝率和接枝效率与转化率之间的关系曲线图. 图 11 清楚地表明了接枝聚合过程中接枝率随转化率的增加几乎成线型增长, 而接枝效率与未搅拌时相比一直保持在比较高的水平. 聚合开始阶段接枝效率非常高, 大概

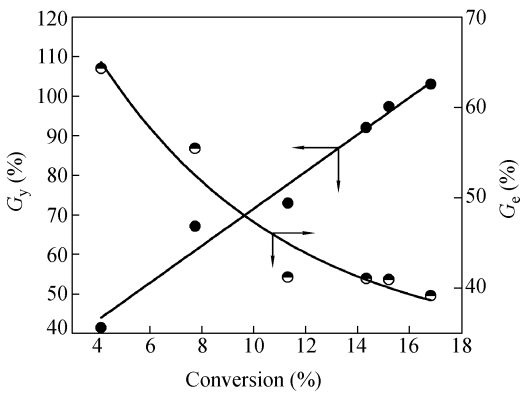


Fig. 11 Relationship of grafting ratio and grafting efficiency with monomer conversion for the photo-grafting polymerization of MMA initiated by Silica-2959 with the stirring in the presence of nitrogen

70%左右, 而到聚合后期仍有 40%。我们认为, 搅拌的分散作用在光接枝聚合过程中是非常重要的, 它可以使聚合产生的均聚物和接枝纳米粒子分散开, 从而使表面增长自由基捕捉到单体分子实现表面上接枝链的增长。

另外一个值得注意的现象是在聚合开始阶段其接枝效率为70%左右, 而远大于理论值50%。

主要原因是 Irgacure²⁹⁵⁹ 分子结构中有两个—OH 基团, 在强极性 Si—Cl 键作用下都可以脱去质子, 与纳米粒子进行化学键合。此时, Irgacure²⁹⁵⁹ 相当于一个桥键将纳米粒子连接起来, 当受到紫外光照射时分解产生两个表面自由基, 而不产生游离自由基。因此, 当 Silica-²⁹⁵⁹ 中有一部分这种桥键结构存在时, 引发产生的自由基大部分是表面自由基, 接枝效率也较高。而接枝效率的降低仍然可以看作是均聚物的阻碍和链转移作用。因此, 如果能增大这种桥键结构的含量, 将可以大大提高接枝聚合物的含量, 也将是作者以后研究的方向。

2.4 TEM 分析

图 12 是原始纳米 SiO₂ 粒子和 PMMA-*g*-SiO₂ 样品的 TEM 图谱, 放大倍数 2.8×10⁵。由图 12 可以看出, 接枝前纳米粒子呈球状, 粒径均匀, 但是由于小尺寸效应, 团聚比较严重。接枝后粒子的形状仍保持球状, 且粒径明显增大, 仍有轻微团聚。这可能是由于用乙醇做分散介质, 接枝高聚物链与分散介质的相溶性差所致。

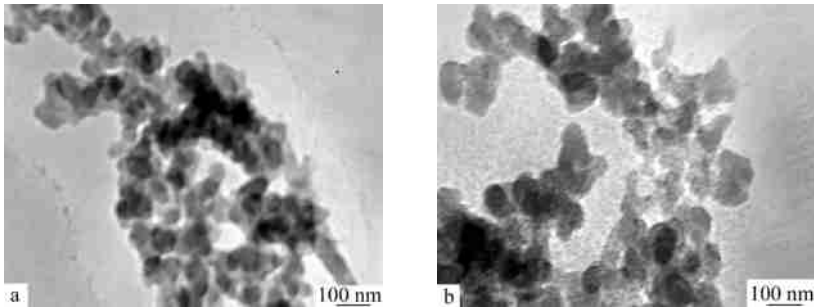


Fig. 12 TEM micrographs of original nano-SiO₂ (a) and PMMA-*g*-SiO₂ (b)

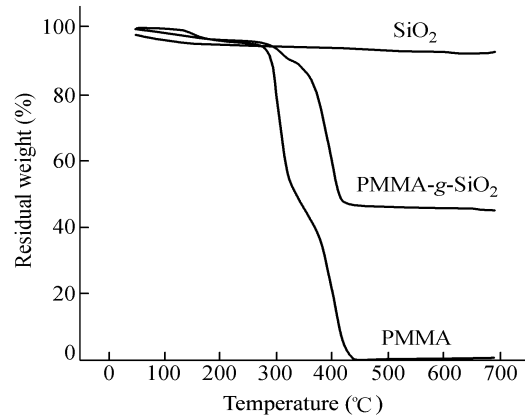


Fig. 13 TGA curves of SiO₂, PMMA-*g*-SiO₂ and PMMA

2.5 TGA 分析

图 13 是未经处理和接枝 PMMA 的纳米 SiO₂

粒子的 TGA 曲线。图 13 的结果表明, PMMA 样品失重主要集中在 300~430℃ 之间, 此时样品已完全分解, 未接枝纳米 SiO₂ 粒子只在 200℃ 前有很少的失重, 以后基本没有变化, 而 PMMA-*g*-SiO₂ 样品失重主要集中在 400~450℃ 之间, 而各个样品在 200℃ 之前都有少量失重, 主要是纳米粒子表面物理以及化学吸附的水份所致。研究结果说明, 表面锚固光敏基团的纳米粒子通过紫外光照射可以引发 MMA 聚合, 将高分子链接枝到纳米 SiO₂ 粒子表面。而由于纳米 SiO₂ 粒子网络结构的引入, 使得 PMMA 分子链的热运动受到了限制, 热分解温度得到明显提高。

综上所述, 本文得出如下结论, (1) 通过纳米 SiO₂ 粒子表面化学修饰, 可将光敏剂锚固在纳米

SiO₂ 粒子表面, 经紫外光照射下引发可在其表面发生 MMA 光接枝聚合反应. 实验证明, 该光接枝体系的聚合反应在静态(无搅拌)和动态(连续搅拌)条件下均能进行; (2) 纳米 SiO₂ 粒子表面光聚合产物的接枝率在静态条件下只有 25% 左右, 而

在动态条件下可以达高到 110%; (3) 对于 PMMA-g-SiO₂ 的光接枝体系, 接枝后复合粒子仍呈球状, 具有纳米尺寸. 由于纳米 SiO₂ 的无机网络的限制使 PMMA 的热分解温度得到明显提高, 改善了其热稳定性.

REFERENCES

- 1 Qi Dongming(戚栋明), Bao Yongzhong(包永忠), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, 3(6): 415~418
- 2 Van N, Wayne Y, Jeng D J, Yoram C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 26~42
- 3 Jose L, Luna X, Alain G and Elodie B L. *Polym Int*, 2004, 53: 609~617
- 4 Jiang L, Dan Y. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282: 1374~1380
- 5 Yang M J, Dan Y. *Colloid Polym Sci*, 2005, 284: 243~250
- 6 Pyun J, Shijun Jia, Kowalewski T, Patterson G D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36(14): 5094~9104
- 7 Norio T, Masato K, Tomoaki O. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 36: 39~44
- 8 Kasseha A, Ait-Kadia A, Riedlb B, Piersonc J F. *Polymer*, 2003, 44: 1367~1375
- 9 Wu Guangguo(吴光国), Li Yuanpei(李源培), Ou Enyi(欧恩谊), Han Mei(韩梅), Liu Xiaoxuan(刘晓暄). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2006, (9): 1022~1028
- 10 Wu G G, Li Y P, Han M, Liu X X. *J Membr Sci*, 2006, 283: 13~20
- 11 Yukio S, Kumi S, Norio T. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 2157~2163
- 12 Wang Y P, Pei X W, He X Y, Lei Z Q. *Eur Polym J*, 2005, 41: 737~741
- 13 Wu Shikang(吴世康). *Introduction of Polymer Photochemistry — Basis and Application* (高分子光化学导论——基础和应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2003. 44~46

THE ANCHORING OF THE PHOTOINITIATOR AND THE PHOTO-GRAFTING POLYMERIZATION OF MMA ON THE SURFACE OF NANOMETER SILICA PARTICLES

LIU Xiaoxuan^{1,2}, BAI Yingkun², JING Yanni², WANG Hongbo², CHEN Bing², WU Guangguo²

(¹ Department of Polymeric Materials and Engineering, College of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(² Department of Chemistry, College of Science, Shantou University, Shantou 515063)

Abstract The anchoring of the photoinitiator and the photo-grafting polymerization of methyl methacrylate (MMA) on the surface of nanometer silica particles have been performed. The anchoring of the initiator on the silica was achieved by treating silica with thionyl chloride and reacting with Irgacure²⁹⁵⁹. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) has effectively grafting on the surface of the nanometer silica particles during the photo-grafting polymerization initiated by Irgacure²⁹⁵⁹. The change of particle surface and the grafting of PMMA polymers were confirmed by IR, TGA and TEM technique. Monomer conversion, grafting ratio and grafting efficiency under various conditions were investigated. It is shown that grafting reaction with stirring has a prominent effect on the grafting ratio and the grafting efficiency during the photo-grafting polymerization. The grafting ratio of MMA could be up to 110% initiated by Silica-²⁹⁵⁹ with stirring in the presence of nitrogen, and the thermostability of the products measured by TGA would be remarkably improved. However the grafting ratio can only reach a less degree in a static state (no stirring) during the process.

Key words Photoinitiator, Surface modification of nanometer silica, MMA, Photo-grafting polymerization, Thermostability