

高分散性 SiO_2 /PMMA 复合材料的制备与表征 ——纳米 SiO_2 在 MMA 中的分散^{*}

邵建中^{1,2} 袁 艳¹ 张 睿² 吴明华^{1,2} 戚栋明^{1,2**}

(¹浙江理工大学 生态染整技术教育部工程研究中心 杭州 310018)

(²浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 杭州 310018)

摘 要 用硅烷偶联剂 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)对分散于乙醇中的纳米 SiO_2 进行偶联改性,再通过介质置换和原位本体聚合制得 SiO_2 /甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体分散液和 SiO_2 /PMMA 复合材料. 红外光谱分析(FTIR)和热重分析(TG)结合洗提实验考察了 SiO_2 表面 MPS 的偶联率和偶联效率,透射电镜(TEM)和动态激光粒度分析(DLS)考察了 SiO_2 在乙醇、单体和聚合物基体中的分散状态,在此基础上推测 MPS 在 SiO_2 颗粒表面的表观偶联密度和偶联形式,分析偶联程度对单体和聚合物基体中不同粒径 SiO_2 分散性的影响. 发现 MPS 主要以低聚物形式偶联于 SiO_2 颗粒表面; SiO_2 分散性主要与其表面 MPS 的表观偶联密度相关,当偶联密度在 $1.3 \sim 5.6 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$ 范围内时, MPS 偶联完全, SiO_2 表面改性充分,相应的 SiO_2 颗粒可在单体和聚合物基体内达到初级粒子形式的高度均匀稳定分散,且这种高分散性在实验范围内基本不受 SiO_2 含量的影响.

关键词 纳米 SiO_2 , 硅烷偶联剂, 分散性, 甲基丙烯酸甲酯

纳米 SiO_2 等功能颗粒具有较强的亲水性和自聚性,因而不宜在强亲油性的单体介质和聚合物基体中达到初级粒子水平的均匀稳定分散. 这不仅严重地影响了纳米颗粒功效的充分发挥,而且还会带来目标材料各项性能的明显劣化^[1,2]. 通过偶联修饰调控功能颗粒的亲油性、相容性和可反应性,被认为是解决上述不良影响的有效手段. 此外,如果可以把可反应性功能颗粒均匀稳定分散在单体介质中,让其与单体充分接触浸润,则在之后的原位非均相聚合体系中可较容易地实现对功能颗粒表面接枝状况、有机/无机复合程度、界面相互作用以及复合微球结构形态的有效调控^[3~5]. 因此近年来国内外多个课题组开展了对高分散性 SiO_2 分散液及其复合材料的研究. 例如 Kashiwagi 等^[6]通过对纳米 SiO_2 /丁酮分散液的介质置换、超声分散和原位自由基聚合得到了 SiO_2 /PMMA 纳米复合材料,切片 TEM 照片发现复合材料局部区域有明显的 SiO_2 聚集特征.

Sugimoto 等^[7]利用特殊的功能单体甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯接枝改性 SiO_2 ,发现这种功能单体对 SiO_2 表面的修饰可明显提高其在 MMA 单体中的分散性. Bourgeat-Lami^[8]、Zhang^[9]和姜立忠^[10]等对 Stober 法制备的硅溶胶进行 MPS 的偶联改性,得到了高分散性的 SiO_2 /有机溶剂分散液. 上述工作主要定位于原位聚合前对 SiO_2 颗粒表面进行偶联修饰改性这一层面,目前缺乏对可长期稳定贮藏的高分散性高无机含量 SiO_2 /单体分散液进行系统性的专门研究.

本文在上述研究和课题组前期工作^[2,11,12]基础上,以市售纳米 SiO_2 /乙醇分散液为原料,通过偶联改性、介质置换和原位本体聚合等过程,制备具有初级粒子水平均匀稳定分散特征的 SiO_2 /单体分散液及其复合材料. 在考察 SiO_2 颗粒表面偶联情况基础上,系统研究 MPS 偶联程度对单体和聚合物基体内 SiO_2 分散均匀性和分散稳定性的影响.

^{*} 2010-07-08 收稿,2010-08-27 修稿;国家自然科学基金项目(基金号 50803058,51073142)、长江学者和创新团队发展计划项目(基金号 IRT0654)、浙江省自然科学基金项目(基金号 Y4100221)和浙江省科研计划项目(项目号 2009C31089)资助;** 通讯联系人, E-mail: dongmingqi@zstu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10214

1 实验部分

1.1 主要原料

纳米 SiO_2 /乙醇分散液,浙江宇达化工有限公司提供, SiO_2 含量 15%;偶联剂 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS),美国 Acros Organics 公司;单体甲基丙烯酸甲酯(MMA),减压蒸馏;引发剂过氧化二苯甲酰(BPO,分析纯),天津市博迪化工有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 乙醇分散液中纳米 SiO_2 的偶联改性

在纳米 SiO_2 /乙醇分散液中加入一定量的 MPS,于 40°C 下磁力搅拌反应 24 h 得到 MPS 改性纳米 SiO_2 /乙醇分散液. MPS 用量为 SiO_2 的 0~20%.

1.2.2 纳米 SiO_2 /单体分散液的制备

在 20 g(改性) SiO_2 /乙醇分散液中加入 20 g MMA,高真空状态下于 25°C 在旋转蒸发器(RE52CS-1,上海亚荣生化仪器厂,以冰水为冷凝水)内进行介质置换,直至无明显液体被冷凝下来,以保证其中乙醇介质基本被去除.最后向浓缩液中补充单体,以得到具有一定 SiO_2 浓度的纳米 SiO_2 /MMA 分散液.

1.2.3 SiO_2 /PMMA 复合材料的制备

上述纳米 SiO_2 /MMA 分散液中加入 0.15 wt% 的引发剂 BPO,通过原位本体聚合制备得到相应的 SiO_2 /PMMA 复合材料.其中,将反应液以 1.0 K/min 速率缓慢升温至 90°C 左右,以使其达到一定黏度(单体转化率约 20%),快速降温后于

50°C 聚合 24 h,并在 100°C 热处理 5 h.

1.3 表征

采用 JSM-1200EX T20 透射电镜(TEM,日本 JEOL 公司)观察不同介质中偶联改性程度不同纳米 SiO_2 的形态和分布情况,切片观察 SiO_2 /PMMA 复合材料内纳米 SiO_2 的分散状态;采用 LB-550V 型激光粒度仪(DLS,日本 HORIBA 公司)测量乙醇和单体 MMA 中偶联改性程度不同纳米 SiO_2 的表观粒径分布;经无水乙醇多次离心洗涤除去分散液中未偶联 MPS 后再经真空干燥得到白色粉末,对其进行红外分析(FTIR,瑞士,VERTEX 70 傅里叶红外光谱仪)和热重分析(美国 PE 公司 PYRIS-1 热重分析仪,氮气保护,升温速率 10 K/min),以表征纳米 SiO_2 表面 MPS 的偶联情况.

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 在乙醇和单体 MMA 中的分散

纳米 SiO_2 /乙醇分散液为具有微弱蓝光的透明胶体,静置 3 个月未观察到有明显的沉积和絮凝现象,其典型 TEM 照片如图 1(a)所示,从中可见纳米 SiO_2 颗粒大小均匀、球形规整,基本以初级粒子形式单层堆积铺展在 TEM 铜网的碳膜上,且在 SiO_2 颗粒间可观察到明显的浅色间隔.通过图像法对多张 TEM 照片中所有 SiO_2 粒子进行粒径统计,得到了表征 SiO_2 初级粒子的本征粒径分布曲线,其结果如图 2(a)中虚线所示.同时,通过激光粒度仪对乙醇介质中 SiO_2 的表观粒径及其

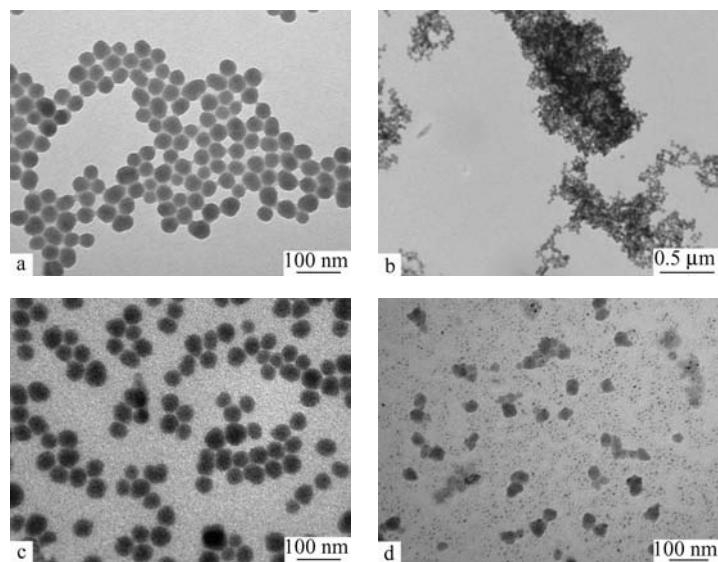


Fig. 1 Typical TEM micrographs of silica particles in ethanol (a), silica particles in methyl methacrylate (b), MPS modified silica particles in methyl methacrylate (c; MPS = $0.10\text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$, d; MPS = $0.20\text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$)

分布进行测量,其结果如图 2(a)中的实线所示.通过两者的比较可知, SiO₂ 最大粒径均小于 100 nm, 表观平均粒径约为 40 nm, 二者的曲线重合性较好. 由此说明 SiO₂ 颗粒在乙醇介质中主要是以初级粒子的形式存在. 之所以在 TEM 照片中可观察到大量 SiO₂ 颗粒的单层粘连, 可能与 TEM 制样过程中随着乙醇介质的挥发而导致 SiO₂ 颗粒间发生大规模的泳移和聚集有关.

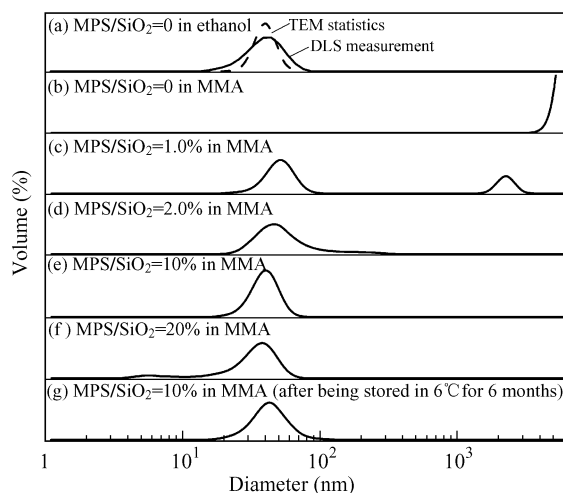


Fig. 2 Volume size distribution of silica particles and MPS modified silica particles dispersed in ethanol and methyl methacrylate (DLS)

直接将上述高分散性的 SiO₂/乙醇分散液通过介质置换的方式制备得到相应的 MMA 单体分散液. 发现在此过程中, 随着乙醇含量的减少, 体系会明显地由原先均匀透明的状态变成半透明及至不透明的乳白色悬浊状态, 且样品静置数分钟后即可在底部观察到越来越多的泥浆状沉积. 对上层较清胶体进行 TEM 观察 (如图 1(b) 所示) 发现: 有大量微米级的 SiO₂ 聚集体存在于未沉降部分, 这些聚集体结构紧密厚实、SiO₂ 颗粒间无明显浅色间隔、具有明显的三维立体团聚特征, 这与图 1(a) 和 1(c) 中单层铺展 SiO₂ 颗粒所具有的图像学特征有着本质的区别. 样品搅拌均匀后进行粒径测量, 其表观粒径分布曲线如图 2(b) 所示, 从中可见悬浊体内, 粒径在 2 μm 以上的 SiO₂ 聚集体占绝对多数, 甚至有大量聚集体的尺寸已超出仪器的测量范围. 此外, 实验还发现, 强力超声分散过程对上述 SiO₂ 颗粒聚集体有一定的解团聚作用, 说明上述 SiO₂ 的聚集仍属软团聚范畴, 但这种超声波空穴作用所带来的解团聚效果不可持久, 随着放置时间延长, 样品反而会出现更加严

重的聚集现象.

由上可见, 直接将可在乙醇介质中达到初级粒子形式均匀稳定分散的 SiO₂ 颗粒通过介质置换方式分散到具有较强亲油性的单体介质中时, 不可避免地会导致 SiO₂ 颗粒间发生严重的聚集现象, 进而导致 SiO₂ 分散性和分散稳定性的急剧恶化.

2.2 纳米 SiO₂ 颗粒表面的偶联改性

大量研究^[13~15]表明带双键硅烷偶联剂 MPS 锚固改性 SiO₂ 颗粒, 不但能明显提高 SiO₂ 的亲油性以及在有机相中的分散性, 而且还能在 SiO₂ 颗粒表面引入大量可参与自由基聚合的活性基团, 因而有利于在之后的原位聚合中控制单体在其表面的接枝程度.

实验中, 在 SiO₂/乙醇分散液中加入不同量的 MPS 后于 40℃ 下搅拌反应 24 h, 得到相应的 MPS 改性 SiO₂ 的乙醇分散液. 观察此过程未发现体系有明显的变化. 再用无水乙醇对分散液进行多次的离心洗涤以除去其中未偶联部分的 MPS^[8], 真空干燥后得到白色粉末, 分别进行红外和热重分析, 其红外分析谱图如图 3 所示. 从中可见与未改性 SiO₂ 相比, MPS 改性 SiO₂ 在 1705 cm⁻¹ 附近出现一个明显的特征峰, 且峰高随 MPS 用量的增加而逐渐增强, 文献^[1,9]表明此峰归属于 MPS 分子中的 C=O 伸缩振动. 而图中纯 MPS 曲线中的 C=O 伸缩振动峰出现在 1721 cm⁻¹ 处, 认为这种红移现象来源于 MPS 上羰基与 SiO₂ 表面硅羟基形成氢键的影响^[10,13]. 通过热重分析发现 MPS 改性 SiO₂ 在 400~560℃ 这样一个较大温度范围内存在一个明显的失重区间, 同样证明

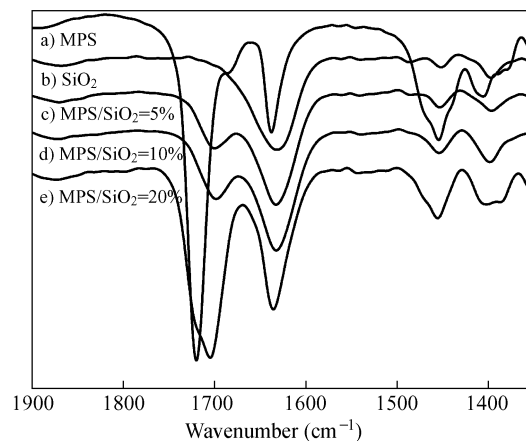


Fig. 3 FTIR spectra of MPS (a), silica particles (b) and MPS modified silica particles (c ~ e)

乙醇介质中的 SiO_2 颗粒表面已较容易地偶联上了大量的 MPS 分子。

结合对红外曲线 $\text{C}=\text{O}$ 峰和热重曲线中 MPS 失重峰面积的定量分析, 计算得到 MPS 的偶联率(相对于 SiO_2 质量)和偶联效率(相对于 MPS 加入量)。假设 MPS 分子均以单分子层形式锚固, 并以 SiO_2 密度为 $2.6 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均直径为 40 nm 为标准, 可计算得到不同 MPS 加入量下 SiO_2 颗粒表面锚固 MPS 分子的表观偶联密度, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知随着 MPS 加入量的增大, SiO_2 粒

Table 1 Apparent density of MPS molecule anchored on silica particles surface

Amount of MPS added ($\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$)	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20
Amount of anchored MPS ($\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$)	0.0097	0.0189	0.0458	0.0837	0.1306
Percent of anchored MPS (%)	96.8	94.6	91.7	83.2	65.3
Apparent density of MPS molecule ($\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$)	0.65	1.27	3.08	5.62	8.76

另外, 纳米 SiO_2 粒子表面硅羟基密度约为 $8.0 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$ ^[8], 而 MPS 分子所具有的空间位阻远大于一 OH 基团, 因此在 MPS 与 SiO_2 粒子表面硅羟基进行偶联反应时, 硅羟基的有效利用率应较低才对。而在本实验中发现, SiO_2 颗粒表面 MPS 表观偶联密度接近甚至已超过 SiO_2 表面硅羟基密度。因此推测至少在 MPS 用量较大情况下, MPS 不是以单分子层形式锚固于 SiO_2 颗粒表面。

2.3 偶联改性纳米 SiO_2 在单体中的分散

将上述偶联改性程度不同的 SiO_2 的乙醇分散液通过介质置换的方法制得相应的 MMA 单体分散液。在此介质置换过程中发现, 随着 MPS 偶联率的增大, 体系变浑浊的程度明显降低, 特别是在 MPS 加入量大于 2% 以后, 置换前后体系的透明度和分散性已无明显差异。进一步通过透射电镜 TEM 和激光粒径仪 DLS 对上述 MMA 单体分散液中 MPS 改性 SiO_2 的分散状态和粒径分布进行表征, 其粒径分布曲线和典型 TEM 照片如图 2(c)~2(f) 和图 1(c)、1(d) 所示。

从图 2(c)~2(f) 曲线可见, 随着偶联剂 MPS 用量的增加, 代表 SiO_2 聚集体的微米级分布峰逐渐减弱、左移, 直至消失, 而代表 SiO_2 初级粒子的纳米级分布峰则逐渐增大、左移和收窄。在 MPS 用量为 1.0% 的(c)曲线中, 除了代表初级粒子的小粒径大分布峰之外还存在着代表 SiO_2 聚集体的微米级分布峰; 当 MPS 用量为 2.0% 时, 粒径分布已基本在纳米范畴(与样品呈蓝光透明胶体这

一现象相吻合)。而当 MPS 用量增至 10% 时, 其表观平均粒径约为 42 nm, 最大粒径为 70 nm, 表征粒径分布宽幅的 Span 分布指数^[16,17]为 0.57, 已基本与通过图像法统计得到的 SiO_2 初级粒子的粒径分布曲线相一致。从相应的典型 TEM 照片(图 1c)中的确也可以看出, 与乙醇分散液中一样, 单体分散液中的 SiO_2 颗粒同样也是以单层松散铺展的形式存在于铜网的碳膜上。因此认为经适量 MPS 改性后, 纳米 SiO_2 同样可实现在单体介质中初级粒子形式的高度均匀稳定分散。

进一步增大 MPS 用量, 则会在粒径分布曲线(图 2f)的 2~10 nm 位置处观察到一个扁平的粒径分布宽峰, 从相应的 TEM 照片(图 1d)中亦可发现体系内存在着大量的小粒径颗粒(不含有 SiO_2 的相同体系经相同处理过程, 在相应的 TEM 照片中同样可发现大量类似的小颗粒)。此外, 从其 TEM 照片中还可发现 SiO_2 颗粒球形度变差, 表面变模糊, 存在较多的小规模聚集粘连。虽然参与这些聚集粘连的 SiO_2 颗粒数量较少(一般为 2~4 个), 但连接较为紧密。由此, 并在参考 MPS 偶联效率和比较不同 SiO_2 形态结构特征基础上认为, 大量 MPS 加入情况下, 除了有部分 MPS 参与了偶联改性, 从而在 SiO_2 表面形成具有一定厚度的 MPS 低聚物偶联粘连层之外, 部分多余的 MPS 还会在连续相介质中发生自聚, 从而生成大量小粒径的 MPS 自聚颗粒^[16,18]。很明显, 这种状态下 SiO_2 在单体和聚合物基体中的分散状态是不理想的。

此外,实验中还考察了不同粒径 SiO₂ 下偶联程度对其分散情况的影响,同样发现了上述规律.进一步通过对分散状态与偶联情况各因素进行关联度对比研究发现:分散状态与表观偶联密度的关联最为密切,一般在 MPS 表观偶联密度在 $1.5 \sim 6.0 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$ 范围内时,体系中 SiO₂ 的分散状态较佳.而且相应的单体分散液在冰箱中冷藏 6 个月后,其分散状态和粒径分布曲线(图 2g)未发现有明显的变化.

2.4 纳米 SiO₂ 在聚合物基体中的分散

将上述单体分散液直接通过原位本体聚合制得相应的 SiO₂/PMMA 复合材料.观察复合材料样条发现,当 MPS 用量少于 2.0% 时,样条为乳白色浑浊体;而当 MPS 用量大于 2.0% 后,由相应的单体分散液制得的复合材料即使是在 SiO₂ 含量高达 20% 时,仍为完全透明体.通过切片 TEM 观察了不同复合材料内 SiO₂ 颗粒的分散状态,其结果如图 4 所示.

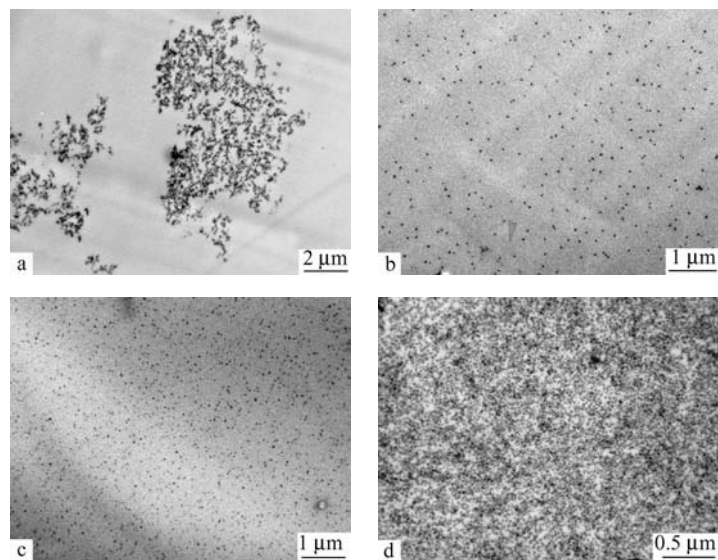


Fig. 4 Typical section-TEM micrographs of SiO₂/PMMA (silica content: (a) 0.5%) and MPS-SiO₂/PMMA (MPS = $0.10 \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$, silica content: (b) 0.5%, (c) 2.5%, (d) 20.2%) composite materials

从中可见,未处理 SiO₂ 在基体中分散不均匀不充分,存在少量的 SiO₂ 颗粒聚集区和大量的不含有任何 SiO₂ 的完全空白区,且聚集区内的 SiO₂ 主要以立体紧密堆积的形式存在.经 MPS 处理的 SiO₂ 颗粒主要以初级粒子形式充分均匀地分布于整个聚合物基体内,且这种高度分散的状态不受纳米 SiO₂ 含量的影响(图 4(b) ~ 4(d)),即使 SiO₂ 含量高达 20.2%,其中绝大多数的纳米 SiO₂ 仍可较为均匀有序地排列在聚合物基体内.这与 Xu 等通过光引发制得的聚合物基 ZrO₂ 纳米复合材料的分散状况^[19,20] 相接近.由此,亦可反推改性 SiO₂ 颗粒在 MMA 单体介质中已达到了初级粒子形式的高度均匀稳定分散.

3 结论

纳米 SiO₂ 颗粒在乙醇介质中可达到初级粒子形式的均匀稳定分散,但直接通过介质置换方

式将其分散到强亲油性的单体 MMA 中时,将不可避免地发生严重的团聚,因而不可制得高分散性的单体分散液.硅烷偶联剂 MPS 可以以低聚物的形式高效稳定地偶联于 SiO₂ 颗粒表面,因而可明显提高 SiO₂ 颗粒亲油性及与单体和聚合物基体的相容性.但过多的 MPS 不但会在连续相产生大量 6 nm 左右的自聚小颗粒,进而明显降低 MPS 的偶联效率,而且还会在 SiO₂ 颗粒表面形成不规则的偶联厚层,进而带来 SiO₂ 颗粒间小规模的聚集粘连.因此体系中 MPS 的用量存在一个合适区间,不同粒径 SiO₂ 下偶联量与分散程度的关联研究表明,这个合适区间主要与 MPS 在 SiO₂ 颗粒表面的表观偶联密度紧密相关联.当表观偶联密度为 $1.3 \sim 5.6 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$ 时, MPS 偶联完全, SiO₂ 表面改性充分,相应的 SiO₂ 颗粒在单体和聚合物基体内均能达到初级粒子形式的均匀稳定分散,且这种可得到长期稳定的高分散性

在实验范围内基本不受 SiO_2 含量的影响. 由此可 定性的可反应性 SiO_2 /单体分散液.
制得一系列具有高分散性、高无机含量、高贮藏稳

REFERENCES

- 1 Zou H, Wu S S, Shen J. Chem Rev, 2008, 108(9): 3892 ~ 3957
- 2 Qi Dongming(戚栋明), Lü Nana(吕娜娜), Wu Minghua(吴明华), Sheng Weichan(盛维琛), Bao Yongzhong(包永忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (1): 72 ~ 77
- 3 Zhou S X, Wu L M, You B, Gu G X. Preparation, structure and properties of organic-inorganic nanocomposite coatings. In: Smart Coatings II. Washington: American Chemical Society, 2009. 193 ~ 219
- 4 Chen Guodong(陈国栋). Study on Arylic Based Polyurethane/Nanosilica Composite Coatings(丙烯酸酯聚氨酯/纳米二氧化硅复合涂层的研究). Doctoral Dissertation of Fudan University(复旦大学博士论文), 2005
- 5 Zheng J Z, Zhou X P, Ying J R, Xie X L, Mai Y W. Chinese J Polym Sci, 2009, 27(5): 685 ~ 694
- 6 Kashiwagi T, Morgan A B, Antonucci J M, VanLandingham M R, Harris R H, Awad J W H, Shields I J R. J Appl Polym Sci, 2003, 89(8): 2072 ~ 2078
- 7 Sugimoto H, Daimatsu K, Nakanishi E, Ogasawara Y, Yasumura T, Inomata K. Polymer, 2006, 47(11): 3754 ~ 3759
- 8 Bourgeat-Lami E, Lang J. J Colloid Interface Sci, 1998, 197: 293 ~ 308
- 9 Zhang S W, Zhou S X, Weng Y M, Wu L M. Langmuir, 2005, 21(6): 2124 ~ 2128
- 10 Jiang Lizhong(姜立忠), Zhan Jiayu(战佳宇), Wu Dezhen(武德珍), Jin Riguang(金日光). Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition)(北京化工大学学报: 自然科学版), 2007, 34(3): 287 ~ 289
- 11 Qi D M, Bao Y Z, Huang Z M, Weng Z X. Polymer, 2006, 47: 4622 ~ 4629
- 12 Wu Minghua(吴明华), Lü Nana(吕娜娜), Lei Lin(雷琳), Qi Dongming(戚栋明), Lin Heming(林鹤鸣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (5): 445 ~ 450
- 13 Cai A Y, Zhang S L, Zhu A P, Dai S. Polym Composite, 2009, 31(5): 807 ~ 815
- 14 Li Yanjie(李延洁), Zhou Zhufa(周竹发), Wang Chunrong(王春蓉), Feng Jie(冯杰), Tian Ranran(田冉冉), Dai Xiaochun(戴小春), Li Yong(李勇). Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报), 2010, 61(3): 789 ~ 794
- 15 Zheng J Z, Zhou X P, Ying J R, Xie X L, Mai Y W. Chinese J Polym Sci, 2009, 27(5): 685 ~ 694
- 16 Liu Yuangang(刘源岗), Zhou Changren(周长忍). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2007, 26(12): 1761 ~ 1766
- 17 El-Mahdy M, Ibrahim E S, Safwat S. J Microencapsulation, 1998, 1: 661 ~ 673
- 18 Ahn S H, Kim S H, Lee S G. Appl Polym Sci, 2004, 94(2): 812 ~ 818
- 19 Xu K, Zhou S X, Wu L M. Prog Org Coat, 2009, (65): 237 ~ 245
- 20 Xu K, Zhou S X, Wu L M. J Mater Sci, 2009, (44): 1613 ~ 1621

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILICA/PMMA COMPOSITES WITH HIGHLY DISPERSED SILICA NANOPARTICLES: DISPERSION OF NANOSILICA IN MMA

SHAO Jianzhong^{1,2}, YUAN Yan¹, ZHANG Rui², WU Minghua^{1,2}, QI Dongming^{1,2}

(¹ Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

(² Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract Nanosilica particles well dispersed in ethanol were modified by 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MPS) and then re-dispersed into methyl methacrylate (MMA) and poly(methyl methacrylate) matrix *via* a media replacement process and an *in situ* bulk polymerization process, respectively. The MPS modified status of silica particles and its effects on the dispersion of silica particles in different media and polymer matrix were systematically investigated by FTIR, TG, DLS and TEM. It was found MPS oligomer was the main form for MPS coupling on silica particles surface. Excessive MPS dosage not only resulted in the formation of MPS homo-polymeric particles in media phase, but also the MPS oligomer thick layer on silica surface, which would inevitably induce the small-scale aggregation of silica particles. There existed an appropriate MPS coupling amount for excellent silica dispersity, which is mainly related with the apparent coupling density of MPS molecules on silica particles surface. When the apparent coupling density is $1.3 \sim 5.6 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{SiO}_2)^{-1}$, the MPS coupling efficiency is acceptable and the modification of silica particles is sufficient. Only on this state, silica particles can be dispersed in the monomer and polymer matrix at the primary particles size level, even in the case of 20% silica content. The silica/monomer dispersion prepared *via* the above processes exhibited high silica dispersity, high silica content, high storage stability and high grafting controllability on silica surface. All of them imply that this kind of dispersion is available to prepare silica/PMMA composite microspheres *via in situ* heterogeneous polymerization, and these microspheres would possess controllable morphology and controllable graft interface.

Keywords Nanosilica particle, Silane coupling agent, Dispersity, Methyl methacrylate