

·研究简报·

新型室温酯化法接枝聚合物改性 SiO₂ 纳米微粒^{*}

冯利邦^{**} 强小虎 徐立新

(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、大气环境等温和条件下通过酯化反应将端羧基聚合物链接枝到纳米 SiO₂ 微球表面从而制备有机/无机复合纳米微粒的新方法. 该方法通过以下两个步骤得以实现, 即第一, 用 3-环氧丙基三甲氧基硅烷对纳米 SiO₂ 微球表面进行改性处理, 接着将引入到纳米 SiO₂ 表面的环氧基团转化为烷羟基基团; 第二, 通过引入到纳米 SiO₂ 微球表面的烷羟基与聚合物中的端羧基在室温下发生酯化反应, 从而将聚合物接枝到纳米 SiO₂ 表面制得复合微球. 利用 XPS、FTIR、TEM 和 TGA 等测试手段对纳米 SiO₂ 的改性过程以及聚合物接枝后得到的复合微球进行了表征. 研究表明, 该室温酯化接枝方法具有较高的接枝率, 接枝到无机纳米微粒表面的聚合物占复合微球质量的 55 wt% ~ 70 wt%; 接枝聚合物后, 纳米 SiO₂ 微球的粒径从 40 nm 增加到 64 ~ 75 nm, 从而得到了以 SiO₂ 为核、以聚合物为壳的有机-无机复合微球.

关键词 室温, 酯化反应, 接枝, 纳米 SiO₂, 聚合物

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, 同时可以制备得到有机/无机复合微球^[1,2]. 聚合物接枝改性无机纳米微粒包含“接枝到”(grafting to)和“长出支链”(grafting from)两种方法^[3]. 一般情况下这些接枝反应均需要较高的温度, 有些反应还需要在无水等环境下进行, 接枝条件比较苛刻^[4]. 为避免这些问题, 本文提出了一种能够在室温等温和条件下通过酯化反应, 用聚合物对无机纳米微粒进行接枝改性的新方法. 该方法简便易行, 接枝改性不需要高温、真空和无水等苛刻条件, 能够在室温和大气环境中进行.

1 实验原料

纳米 SiO₂ 微球, 平均粒径为 40 nm, 购于浙江舟山明日纳米材料有限公司. 3-环氧丙基三甲氧基硅烷 (GPS), Aldrich 公司产品. 催化剂 DPTS 用对甲苯磺酸和 4-二甲氨基吡啶合成^[5]. 端羧基聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA-COOH, $M_n = 7900$) 用偶氮二异丁腈和 3-巯基丙酸分别作为引发剂和链转移剂聚合而制得^[6]. 端羧基聚乙二醇 (PEG-COOH, $M_n = 5000$) 通过琥珀酸酐和聚乙二醇单甲醚进行反应而合成^[6]. 二环己基碳化二亚胺 (DCC)、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺 DMF 等为

国药集团上海试剂公司产品.

2 纳米 SiO₂ 微球表面修饰改性

SiO₂ 微球表面环氧化是将 3.0 g 干燥纳米 SiO₂ 加入到 60 mL 无水甲苯中, 超声分散 10 min. 然后氮气保护下加入 3.0 mL GPS, 于 110℃ 回流反应 8 h 后, 依次用甲苯和无水乙醇洗涤, 40℃ 真空干燥后即得到表面键合有环氧基团的改性微球 SiO₂-GPS.

SiO₂ 微球表面烷羟基化是将 1.0 g SiO₂-GPS 分散于 pH 值为 3 的 40 mL 稀盐酸中, 于 100℃ 加热回流 2 h. 产物用去离子水洗至中性后, 再用乙醇洗涤、过滤、干燥后得到表面键合有烷羟基的改性微球 SiO₂-CH₂OH.

3 纳米 SiO₂ 微球表面接枝聚合物

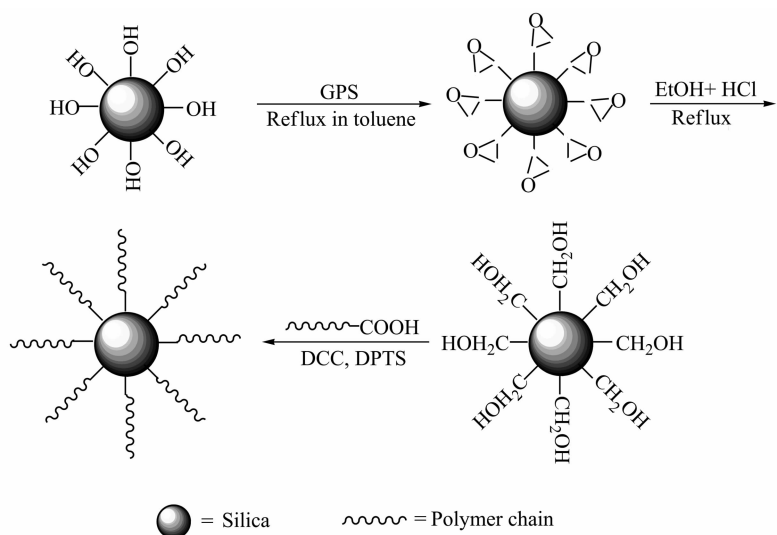
将 0.3 g Si-CH₂OH、0.3 g 端羧基聚合物 (PEG-COOH 或 PMMA-COOH) 和 0.015 g DPTS 加入到 20 mL 四氢呋喃和 6 mL DMF 的混合溶剂中, 超声分散 10 min 后将溶解有 0.03 g 二环己基碳化二亚胺的 10 mL 四氢呋喃加入其中, 于室温下反应 24 h 后, 过滤收集产物并依次用四氢呋喃、丙酮和甲苯洗涤, 然后于 40℃ 真空干燥, 最后得到聚合物接枝的 SiO₂ 复合微球, 产率约为 75%.

SiO₂ 改性及聚合物接枝过程见图 1 所示.

^{*} 2009-12-25 收稿, 2010-01-25 修稿; 兰州交通大学“青蓝”人才工程计划(项目号 QL-08-03A)资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail:

fenglb@mail.lzjtu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09475

Fig. 1 Schematic representation of SiO_2 surface modification and polymer graft

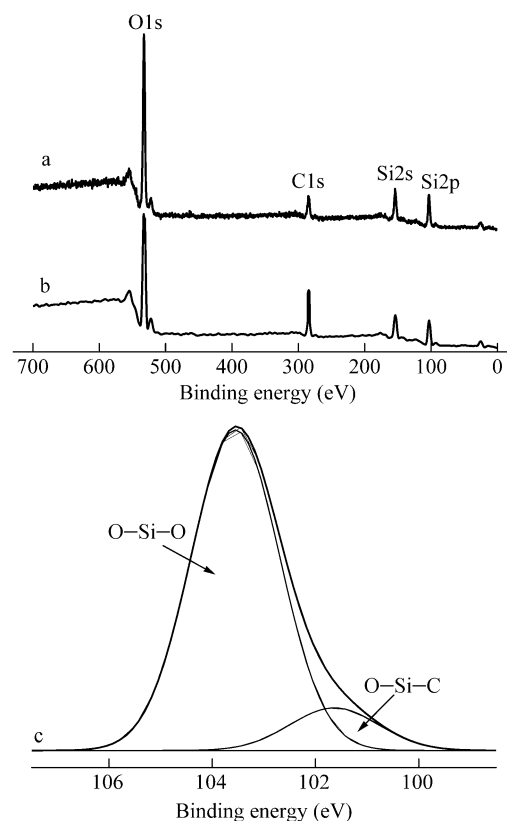
4 试样表征

红外光谱 (FTIR) 通过岛津 IRprestige-21 型红外光谱仪、用 KBr 压片法测定; 热重分析 (TGA) 用 NETZSCH STA 449C 型热重仪测定. XPS 用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪分析, 形态用 Hitachi-800 型透射电镜 (TEM) 观察.

5 改性纳米 SiO_2 微球的表征

用 GPS 对纳米 SiO_2 表面进行改性后, 分别得到了表面修饰有环氧基和烷基基团的改性微球. 图 2(a) 和图 2(b) 分别为 SiO_2 和 SiO_2 -GPS 的 XPS 扫描图谱. 可以看出, 经过 GPS 修饰改性后, SiO_2 微球表面的碳元素含量升高而氧元素含量降低. 经过对 SiO_2 -GPS 的 $\text{Si}2\text{p}$ 峰进行分峰处理 (图 2c), 可以得到结合能为 103.6 和 101.7 eV 的两个峰, 其分别对应于 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ 峰. 另外, 相对于图 3(a) 中 SiO_2 的红外光谱, 在图 3(b) SiO_2 -GPS 的红外谱图中, 依然在 1020 ~ 1110 和 462 cm^{-1} 分别出现了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的非对称性伸缩振动和弯曲振动吸收峰; 在 970 和 808 cm^{-1} 分别为 $\text{Si}-\text{OH}$ 的弯曲振动和伸缩振动吸收峰; 同时, 在 1470 和 2800 ~ 2950 cm^{-1} 新出现了一 CH 的伸缩振动峰, 在 1730 cm^{-1} 出现了羰基的吸收峰. 这些新出现的吸收峰是接枝到 SiO_2 表面的 GPS 分子中的烃基以及部分环氧基异构为羰基产生的吸收^[7]. 当接枝到 SiO_2 表面的环氧基转化为烷基基后, 产物 $\text{SiO}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 的 XPS 和 FTIR 表征结果与 SiO_2 -GPS 基本类似, 只是 3000 ~ 3500 cm^{-1} 处羟基的吸收峰略有增加. 因此, XPS 和 FTIR 表征结果表明 GPS 通过共价键成功接枝到

SiO_2 表面并使部分环氧基转化为烷基基.

Fig. 2 XPS survey scan spectra of SiO_2 (a), SiO_2 -GPS (b), and the $\text{Si}2\text{p}$ core-level spectra of SiO_2 -GPS (c)

6 聚合物接枝纳米 SiO_2 复合微球的表征

在催化剂 DPTS 和 DCC 的作用下, 通过改性 SiO_2 表面的烷基基与聚合物中的端羧基于室温下发生酯化反应, 用将 PMMA 和 PEG 接枝到纳米 SiO_2 表面. 图 3(c) 为 PMMA-COOH 接枝产物的

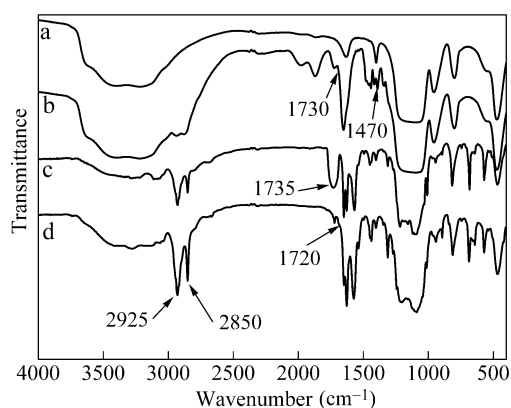


Fig. 3 FTIR spectra of SiO₂ (a), SiO₂-GPS (b), SiO₂-PMMA (c) and SiO₂-PEG (d)

红外光谱图,其在 2850 和 2925 cm⁻¹出现了十分明显的一CH₂—基团的伸缩振动吸收峰;在 1735 cm⁻¹处酯基吸收峰十分突出,这是 PMMA 中的酯基产生的吸收.同时, SiO₂ 的特征吸收峰依然存在.所有这些现象表明制备得到的产物中既有 SiO₂,也含有 PMMA 分子链.同样,在图 3 (d) PEG-COOH 接枝产物的红外光谱图中,也于 2850 和 2925 cm⁻¹出现了十分明显的一CH₂—基团的吸收峰,而羰基的吸收峰位移至 1720 cm⁻¹.另外,1020 ~ 1110 cm⁻¹处的吸收峰的强度明显增加,表明此时来自于 PEG 分子链的 C—O—C 的伸缩振动吸收和来自于 SiO₂ 分子中的 Si—O—Si 的伸缩振动吸收叠加在一起.这表明 PEG-COOH 接枝产物中既有 SiO₂,也含有 PEG 分子链.由于未接枝到 SiO₂ 表面的 PMMA-COOH 和 PEG-COOH 已经用溶剂去除了,所以 FTIR 结果表明在室温下用 DPTS 作为催化剂时羧基和烷基基成功发生了酯化反应,使 PMMA 和 PEG 聚合物链成功接枝到了 SiO₂ 微粒表面,从而分别制备得到 SiO₂-PMMA 和 SiO₂-PEG 复合微粒.

用 TEM 对得到的复合微粒的形态进行了观察,结果如图 4 所示.可以看出, SiO₂-GPS (图 4a) 具有球形形态,其平均粒径约为 40 nm.而接枝有 PEG 和 PMMA 聚合物链的复合微粒(图 4b 和图 4c)同样呈现出球形形态,而且其内层的对比度明显高于外层,表明复合微粒的内层为电子密度较大的无机物,而外层为电子密度较小的有机物.这说明接枝到 SiO₂ 微粒表面的聚合物包覆在其表面,从而得到了以 SiO₂ 为核、以聚合物为壳的复合微粒.另外,相对于改性 SiO₂,复合微粒的粒

径明显增大, SiO₂-PEG 和 SiO₂-PMMA 的平均粒径分别约为 64 nm 和 75 nm.

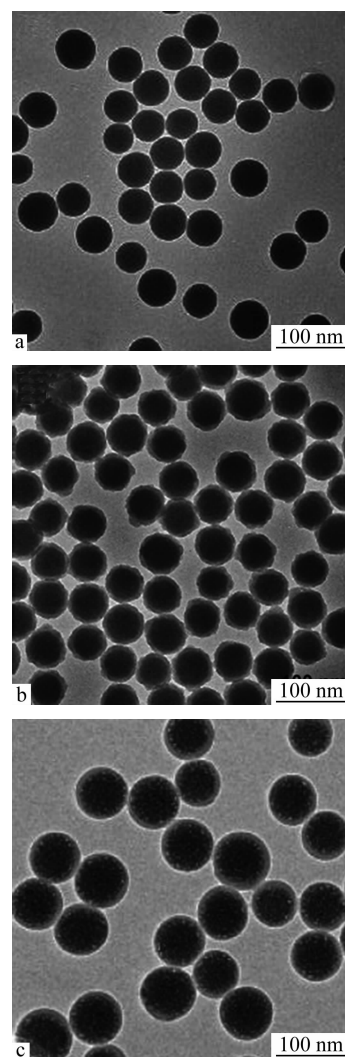


Fig. 4 TEM images of SiO₂-GPS (a), SiO₂-PEG (b) and SiO₂-PMMA (c)

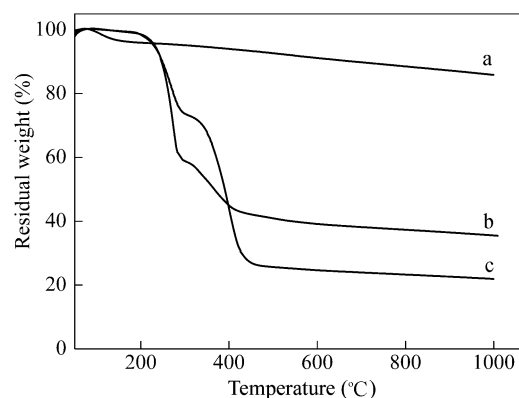


Fig. 5 TGA curves of SiO₂ (a), SiO₂-PEG (b) and SiO₂-PMMA (c)

7 聚合物接枝率

利用热失重(TGA)分析考察了聚合物在纳米 SiO₂ 表面的接枝量,得到的 TGA 曲线如图 5 所示.图 5(a)为原始 SiO₂ 微球的 TGA 曲线,其在 100 ~ 200℃ 出现了吸附水和表面羟基缩合失水的失重过程,总计失重约为 5.0%.图 5(b) SiO₂-PEG 的失重曲线上,在 200 ~ 290℃ 和 320 ~ 410℃ 区间其重量快速下降,其中第一个失重过程主要是失去结构水和聚合物链末端断裂所致,第二个失重过程为聚合物主链断裂造成. SiO₂-PEG 总的失重率大约为 60%,减去 SiO₂ 的失重,可知实际接枝到 SiO₂ 微球表面的 PEG 约占整个复合微球质量的 55%.同样,从图 5(c) SiO₂-PMMA 的失重

曲线可以看出,其分别在 185 ~ 290℃ 和 335 ~ 450℃ 出现了明显的失重过程.第一个过程对应于 PMMA“头对头”连接的断裂和乙烯基的末端引发,而第二个失重区对应主链的随机剪切,其总的失重率大约为 75%,扣除 SiO₂ 的失重,可计算得知接枝到 SiO₂ 微球表面的 PMMA 约为 70%.

8 结论

提出了一种在室温下通过酯化反应在纳米微球表面接枝聚合物来改性无机微粒的方法.该接枝方法能够在室温和大气环境等温和条件下进行,且具有较高的接枝率,是一种制备有机/无机复合微球的有效方法.

REFERENCES

- 1 Rhodes S K, Lambeth R H, Gonzales J, Moore J S, Lewis J A. *Langmuir*, 2009, 25: 6787 ~ 6792
- 2 Liu Wenfang(刘文芳), Guo Zhaoxia(郭朝霞), Yu Jian(于建). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (2): 134 ~ 139
- 3 Liu C H, Pan C Y. *Polymer*, 2007, 48: 3679 ~ 3685
- 4 Melnikov S M, Holtzel A, Seidel-Morgenstern A, Tallarek U J. *Phys Chem C*, 2009, 113: 9230 ~ 9238
- 5 Feng L B, Fang H X, Zhou S X, Wu L M. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 1575 ~ 1583
- 6 Feng L B, Gu G X, Chen M, Wu L M. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292: 754 ~ 761
- 7 Luzinov I, Julthongpipit D, Liebmann V A, Cregger T, Tsukruk V V. *Langmuir*, 2000, 16: 504 ~ 516

SiO₂ NANOPARTICLES MODIFICATION WITH POLYMER USING AN ESTERIFICATION METHOD AT ROOM TEMPERATURE

FENG Libang, QIANG Xiaohu, XU Lixin

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

Abstract A novel method for grafting polymer onto the surface of nano-SiO₂ particles *via* the esterification reaction at room temperature, atmosphere, *etc.* was developed and organic/inorganic composite nano-particles were prepared. The method was carried out *via* two steps. First, the nano-SiO₂ was modified with 3-glycidioxypropyl trimethoxysilane, and then the introduced epoxy groups at the surface of the nano-SiO₂ particles were converted into alkyl-hydroxyl groups. Secondly, the polymer was grafted onto the nano-SiO₂ surface *via* the esterification reaction between the alkyl-hydroxyl groups and the carboxyl groups at the polymer terminal at room temperature. The modification of the nano-SiO₂ and the resulting composite particles were characterized by XPS, FTIR, TEM and TGA. Results showed that the method has higher grafting efficiency, and the grafted polymer accounted for 55 wt% ~ 70 wt% of the total composite particles. As a result, the particle size increased from 40 nm to 64 ~ 75 nm upon the polymer grafting. Consequently, the core-shell composite particles with polymer chains on the outside and SiO₂ in the core were obtained.

Keywords Room temperature, Esterification reaction, Grafting, Nano-SiO₂, Polymer