

## 溶胶-凝胶法制备丙烯酸树脂/TiO<sub>2</sub> 有机-无机 杂化材料及其结构表征\*

熊明娜<sup>1</sup> 周树学<sup>1</sup> 陈辉<sup>1</sup> 武利民<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>复旦大学材料科学系 上海 200433) (<sup>2</sup>湖北大学化学与材料学院 武汉 430062)

**摘要** 通过预水解的二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)溶胶与丙烯酸树脂共混或原位聚合的方法制备了均匀透明的丙烯酸树脂/TiO<sub>2</sub> 有机-无机杂化材料.考察了 TiO<sub>2</sub> 溶胶制备方法、聚合物中—COOH 官能团含量和杂化材料制备方法对杂化材料结构的影响.索氏抽提实验表明聚合物中的羧酸官能团和无机 TiO<sub>2</sub> 相间发生了交联反应,且随着—COOH 官能团含量的增加,交联程度增大.小角 X 射线散射(SAXS)结果发现,杂化材料中 TiO<sub>2</sub> 为疏松的三维网状结构,且在纳米尺度范围内,但这种三维网状结构随着 TiO<sub>2</sub> 溶胶制备中水或酸的用量增加,其致密度增加,尺寸增大.同原位聚合法相比,共混法可制备出更均匀的杂化体系,且 TiO<sub>2</sub> 为单分散.

**关键词** 溶胶-凝胶法, TiO<sub>2</sub>, 丙烯酸树脂, 有机-无机杂化材料

杂化材料是继单组分材料、复合材料和梯度材料之后的第四代材料<sup>[1]</sup>,特别是有机-无机杂化材料兼有有机聚合物和无机材料两者的优异性能,近年来引起了科学界极大的兴趣,并得以广泛的研究.溶胶-凝胶法可以避免高温处理过程所引起的相分离,从而成为制备有机-无机杂化材料的重要途径之一<sup>[2-4]</sup>.采用该法合成的 TiO<sub>2</sub> 溶胶已成功应用于多种杂化体系.如, Teng 等通过溶胶-凝胶法制备出具有优异机械性能的豆油/TiO<sub>2</sub> 有机-无机涂层<sup>[5]</sup>;另外, Lee 和 Chen 也合成的高折射率 PMMA/TiO<sub>2</sub> 杂化材料,可潜在应用于各种光学器件<sup>[6]</sup>.

在 TiO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶法中,为了避免相分离,得到均匀透明的杂化体系,通常在有机相和无机相之间引入适当的官能团化合物,如各种硅烷偶联剂、含—OH 的活性单体(如甲基丙烯酸羟乙酯)等.

然而,引入硅烷偶联剂所形成的 Si—O—Ti 不稳定,在一定条件下将转变成 Si—O—Si 和 Ti—O—Ti,从而导致 TiO<sub>2</sub> 的团聚;而—OH 更倾向于在有机相和无机相间形成较弱氢键.因此, Zhang 等<sup>[7]</sup>在体系中引入—COOH,并与 Ti—OH 和 Ti—OR 作用形成稳定的 Ti—O—C 共价键,更有效的避免了相分离,从而成功地制备了均匀透明的 PMMA/TiO<sub>2</sub> 有机-无机杂化材料.然而,文献中

并没有详细报道制备条件对杂化材料结构的影响,本文则系统的研究了 TiO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶反应过程中水和酸的用量、聚合物中—COOH 官能团含量和杂化材料制备方法对杂化材料结构的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料

丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)和乙酸丁酯购自上海高桥石化有限公司,均为聚合级.钛酸正丁酯(Ti(Obu)<sub>4</sub>)、乙酰丙酮(Acac)、无水乙醇和偶氮二异丁腈(AIBN)购买于上海化学试剂公司,均为化学纯试剂,其中 AIBN 使用前重结晶纯化.

#### 1.2 丙烯酸树脂的合成

在 500 mL 四颈圆底瓶中加入乙酸丁酯,升温至 75℃,并通 N<sub>2</sub> 保护.单体(BA、MMA 和 AA)、引发剂(AIBN)和乙酸丁酯的混合液通过滴液漏斗在 1 h 之内滴入反应釜中.滴加完毕,将体系维持在 70℃继续反应 6 h.树脂中丙烯酸(AA)的含量分别为 0 wt%、2 wt%和 5 wt%,BA 与 MMA 的比均为 2:3(wt%).

#### 1.3 TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

室温下将等摩尔的 Ti(O<sub>n</sub>-Bu)<sub>4</sub> 和 Acac 溶于无水乙醇,充分反应 10 h 后,将所需量 H<sub>2</sub>O 和 HCl 的醇溶液于剧烈搅拌下缓慢滴加到上述溶液中,

\* 2004-03-09 收稿,2004-05-14 修稿;国家十五“863”资助项目(项目号 2002AA302610);上海市纳米专项计划(项目号 0352nm039)、教育部重点科技项目、高校博士点基金和教育部跨世纪优秀人才基金资助项目; \*\* 通讯联系人

反应 24 h 后,得到均匀、稳定、透明的黄色溶胶. 水与钛酸丁酯的摩尔比 ( $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}(\text{O}_n\text{-Bu})_4]$ ) 以及酸与钛酸丁酯的摩尔比 ( $H = [\text{HCl}]/[\text{Ti}(\text{O}_n\text{-Bu})_4]$ ) 分别为 1 到 8 和 0 到 0.08. 除非特别注明,  $\text{TiO}_2$  溶胶的制备条件为  $W = 4$  和  $H = 0.05$ .

#### 1.4 丙烯酸树脂/ $\text{TiO}_2$ 有机-无机杂化材料的制备

本采用两种方法制备丙烯酸树脂/ $\text{TiO}_2$  有机-无机杂化材料. 共混法(BL 法), 将已合成的丙烯酸树脂在常温下通过机械搅拌直接与  $\text{TiO}_2$  溶胶混合; 原位聚合法(IS 法), 在反应釜中加入  $\text{TiO}_2$  溶胶和乙酸丁酯的混合液, 升温至  $75^\circ\text{C}$  后滴加单体, 其余步骤同 1.2 节所述.

所有的杂化材料标记为“M-AA $_m$ -T $_n$ ”, 其中“M”代表杂化材料的合成方法, “AA”为丙烯酸, “T”代表  $\text{TiO}_2$ , “ $m$ ”和“ $n$ ”分别为杂化材料中 AA 和  $\text{TiO}_2$  的质量百分含量. 例如, 样品 BL-AA2-T4 是采用 BL 法合成, 其中 AA 和  $\text{TiO}_2$  的含量分别为 2 wt% 和 4 wt%. 另外, 不同 AA 含量的丙烯酸树脂分别标记为 AA0、AA2、AA5.

#### 1.5 实验方法

交联百分比的测定是将杂化材料放在索氏抽提器中用四氢呋喃回流抽提 24 h 后, 置于真空烘箱中干燥至恒重. 交联百分比按下式计算:

交联百分比 = (抽提前材料重量 - 抽提后材料重量) / (抽提前材料重量)  $\times 100\%$

小角 X 射线散射(SAXS)采用荷兰飞利浦公司 PW 1700 X 射线散射仪, 长狭缝准直系统, Cu 靶, 入射 X 射线波长为 0.154 nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备方法

溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化材料主要分为 3 种方法, 原位溶胶化法、原位聚合法和共混法. 若采用原位溶胶化法制备丙烯酸树脂/ $\text{TiO}_2$  有机-无机杂化材料, 发现无机物前驱体  $\text{Ti}(\text{O}_n\text{-Bu})_4$  一加入到含 AA 的树脂中, 就立刻产生凝胶现象. 这主要是因为无机物前驱体较其部分水解-缩聚后的溶胶, 具有更多的活性基团, 因而更加不稳定. 鉴于此, 本文采用后两种合成该杂化材料.

另外, 也考察了  $\text{TiO}_2$  溶胶制备中水和酸的用量对杂化材料制备的影响. 实验发现, 当  $W < 2$  和

$H < 0.02$  时, 由于水解不完全  $\text{TiO}_2$  溶胶中仍存在大量活性官能团, 用于杂化材料制备时易出现凝胶现象, 储存稳定性较差; 而  $W \geq 8$  时, 由于过量的水导致  $\text{TiO}_2$  的团聚, 体系中出现沉淀现象, 使得杂化材料的均匀性和透明性显著下降. 因此, 理想的水和酸用量范围分别为  $2 \leq W < 8$  和  $H \geq 0.02$  (即, 酸性条件).

### 2.2 有机相和 $\text{TiO}_2$ 溶胶间的交联反应

从表 1 数据中可看出, 不管有无  $-\text{COOH}$  的存在, 纯丙烯酸树脂(AA0、AA2 和 AA5)的交联百分比为 0%, 说明树脂自身不会发生交联反应. 然而加入  $\text{TiO}_2$  溶胶后, 交联百分比显著提高, 表明有机相中的一  $\text{COOH}$  和  $\text{TiO}_2$  溶胶中的一  $\text{OH}/-\text{OR}$  发生了交联反应. 当添加 4 wt% 的  $\text{TiO}_2$  时, 杂化材料的交联百分比增至 55%. 但继续增加  $\text{TiO}_2$  含量, 交联百分比不再发生明显变化, 这应是由于树脂中的一  $\text{COOH}$  已全部参与反应. 不同制备工艺也会对杂化材料的交联度产生明显影响. 令人惊奇的是, 同共混法相比, 采用原位聚合法制得的杂化材料反而具有较低的交联百分比, 初步表明原位聚合法制得的杂化材料中存在较大的相分离. 其主要原因是在较高的聚合温度下,  $\text{TiO}_2$  溶胶稳定性下降, 更倾向于自身的团聚, Ti 上的活性基团数目减少, 从而导致有机相与无机相之间交联反应的降低; 相反, 共混法在室温下进行,  $\text{TiO}_2$  溶胶稳定, 更有利于与树脂中的一  $\text{COOH}$  发生交联反应, 从而增加杂化材料的交联百分比, 避免相分离. 另外, 从表 1 中还可看出增加树脂中 AA 含量能显著提高交联百分比, 从而增加杂化材料的均匀性和透明度. 在实验中, 发现当  $\text{TiO}_2$  溶胶加入到不含  $-\text{COOH}$  官能团的丙烯酸树脂中(AA0 样品), 体系很快就变得不透明, 而加入到含 2 wt% AA 丙烯酸树脂中(AA2 样品), 则得到均匀透明稳定的杂化材料, 上述现象表明丙烯酸树脂中  $-\text{COOH}$  对避免杂化材料的相分离起到相当重要的作用. 但丙烯酸树脂中的一  $\text{COOH}$  含量过高(AA5 样品), 虽然能得到均匀透明的杂化材料, 但由于交联度太大, 体系易出现凝胶现象, 从而限制了其应用性.  $\text{TiO}_2$  溶胶制备中水和酸用量对杂化材料两相间交联反应的影响如表 2 所示. 从表中可看出, 随着水和酸用量的增加, 交联百分比逐渐下降, 暗示相分离增加, 这主要是由于增大水和酸的用量, 无机前驱体的水解-缩聚反应更加完全, 导

致 Ti 上活性基团数目的较少,使其与有机相中—COOH 间的交联反应程度降低,从而相分离增加.

**Table 1** Crosslinking percentage of the hybrids ( $W = 4$  and  $H = 0.05$ )

| Sample     | Crosslinking percentage (%) | Sample     | Crosslinking percentage (%) |
|------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|
| AA2        | 0                           | IS-AA2-T6  | 38.4                        |
| BL-AA2-T2  | 39.3                        | IS-AA2-T10 | 36.4                        |
| BL-AA2-T4  | 55.1                        | AA0        | 0                           |
| BL-AA2-T6  | 53.8                        | BL-AA0-T10 | 0                           |
| BL-AA2-T10 | 54.6                        | AA5        | 0                           |
| IS-AA2-T2  | 5.2                         | BL-AA5-T10 | 73.9                        |

**Table 2** Crosslinking percentage of the samples BL-AA2-T10 prepared at different  $W$  and  $H$

|                             | $W$ ( $H = 0.05$ ) |      |      |      | $H$ ( $W = 4$ ) |      |      |
|-----------------------------|--------------------|------|------|------|-----------------|------|------|
|                             | 1                  | 2    | 4    | 8    | 0               | 0.02 | 0.08 |
| Crosslinking percentage (%) | 69.4               | 63.8 | 54.6 | 51.2 | 64.2            | 58.9 | 48.8 |

2.3 丙烯酸树脂/TiO<sub>2</sub> 杂化材料结构特征

SAXS 是表征有机-无机杂化材料结构的一种重要手段.SAXS 是在倒易空间原点附近发生的电子相干散射现象,其实质在于散射体与周围介质之间电子密度差,因此散射曲线与散射体的形态、尺寸、浓度和相界面层结构密切相关.本文通过 SAXS 表征丙烯酸树脂/TiO<sub>2</sub> 杂化材料中无机相的结构,反映 TiO<sub>2</sub> 相的结构特征主要有两个参数,回转半径( $R_g$ )和不规则程度的定量表征参数分形维数( $D$ ).根据 Guinier 公式<sup>[8]</sup>:

$$I(q) \propto \exp(-q^2 R_g^2/3) \tag{1}$$

式中, $I(q)$ 为散射强度, $q$ 为散射矢量, $q = (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$ , $2\theta$ 为散射角, $\lambda$ 为入射 X 射线波长. $\ln(I(q))$ 对  $q^2$  作图,由线性区曲线斜率即可求出  $R_g$ .又根据 Porod 公式<sup>[9]</sup>:

$$I(q) \propto q^{-D} \tag{2}$$

由  $I(q) \sim q$  的双对数曲线的线性区斜率即可求出  $D$ .当  $3 < D < 4$ ,散射体为表面分形;当  $0 < D < 3$ ,散射体为质量分形.因而,通过考察  $D$  便可得到散射体(无机 TiO<sub>2</sub> 相)的形态和紧密度.

图 1 为样品 AA2、BL-AA2-T4 和 BL-AA2-T10 的 SAXS 曲线.与纯聚合物不同的是杂化材料的 SAXS 曲线出现明显的散射峰,并且随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,散射强度增强,表明两相间相容性下降,即相分离增加.但总的来说,即使 TiO<sub>2</sub> 含量达到 10 wt% 时,散射强度仍然很低,说明 TiO<sub>2</sub> 与丙

烯酸树脂通过交联键(Ti—O—C)形成了一个非常均匀的有机-无机杂化体系.根据图 2 所示的 Guinier 和 Porod 曲线可求出杂化材料的  $R_g$  和  $D$ . BL-AA2-T4 样品的  $R_g$  和  $D$  分别为 10.3 nm 和 1.3 (见表 3),表明 TiO<sub>2</sub> 为质量分形,是一种疏松的三维网状结构.当 TiO<sub>2</sub> 含量为 10 wt% 时(BL-AA2-T10), $R_g$  和  $D$  分别增至 12.6 nm 和 1.5,这主要是由于 TiO<sub>2</sub> 进一步缩聚或团聚引起的.

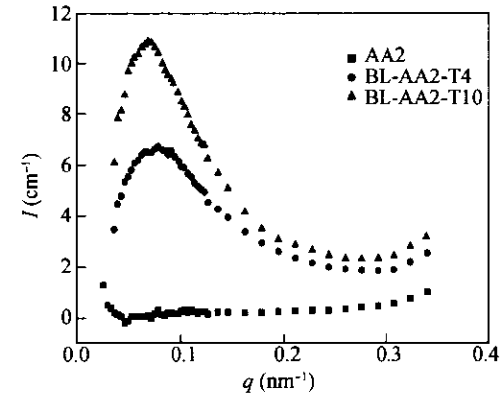


Fig. 1 SAXS profiles of AA2, BL-AA2-T4 and BL-AA2-T10

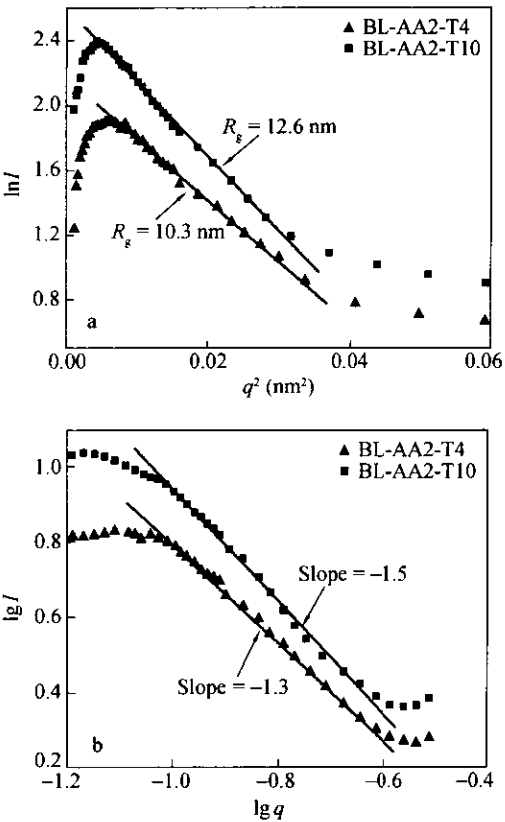


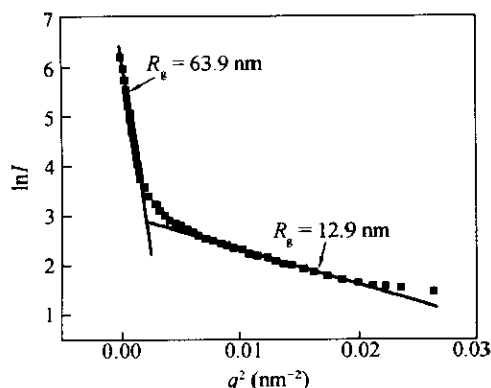
Fig. 2 Guinier plots of SAXS data for BL-AA2-T4 and BL-AA2-T10 (a) and Double logarithmic plots of SAXS data for BL-AA2-T4 and BL-AA2-T10(b)

**Table 3**  $R_g$  and  $D$  of the hybrids ( $W = 4$  and  $H = 0.05$ )

| Sample     | $R_g$ (nm)                            | $D$ |
|------------|---------------------------------------|-----|
| BL-AA2-T4  | 10.3                                  | 1.3 |
| BL-AA2-T10 | 12.6                                  | 1.5 |
| IS-AA2-T10 | 12.9 <sup>a</sup> , 63.9 <sup>b</sup> | 1.9 |
| BL-AA0-T10 | 13.4 <sup>a</sup> , 51.5 <sup>b</sup> | 2.1 |
| BL-AA5-T10 | —                                     | 0   |

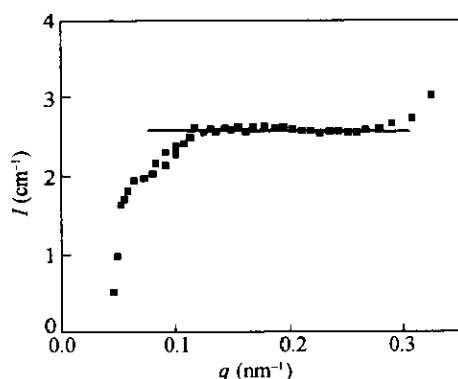
<sup>a</sup>  $R_g$  for mono-dispersed inorganic networks; <sup>b</sup>  $R_g$  for aggregated inorganic networks

从图 3 中可看出,采用 IS 法制备的杂化材料的 Guinier 曲线呈现两个线性区,其  $R_g$  分别为 12.9 nm 和 63.9 nm.这与 2.2 节所述一致,即原位聚合时,较高的反应温度导致  $\text{TiO}_2$  不稳定,部分发生团聚.同 BL-AA2-T10 相比,IS-AA2-T10 中  $\text{TiO}_2$  具有更紧密的三维网状结构(较大的  $D$  值);另外,较大的散射强度暗示相分离增加,这与交联度分析中所得结论完全相符.因此,SAXS 结果表明,同原位聚合法相比采用共混法制备该有机-无机杂化材料,不仅可以得到单分散的  $\text{TiO}_2$  相,同时还可获得相分离较小,即更均匀的杂化体系.

**Fig. 3** Guinier plot of SAXS data for IS-AA2-T10

我们还考察了 AA 的含量变化对杂化材料结构的影响.当 AA 为 0 wt% 时,SAXS 曲线类似于 IS-AA2-T10(图略).该结果说明,当体系中不存在活性基团( $-\text{COOH}$ )时, $\text{TiO}_2$  不稳定,并部分发生团聚.另外,样品 BL-AA0-T10 的  $D$  为 2.1(如表 3 所示),表明团聚后的  $\text{TiO}_2$  形成更紧密的三维网状结构.当 AA 含量增至 5 wt% 时,SAXS 曲线线性区斜率接近于 0(如图 4 所示),表明该杂化体系没有明显的相分离.

图 5 为  $\text{TiO}_2$  溶胶制备中水的用量变化对杂化材料结构的影响.当  $W = 1$  时,SAXS 曲线呈现的散射峰较弱,且在 Guinier 和 Porod 曲线中没有

**Fig. 4** SAXS profile of BL-AA5-T10

明显的线性区,因此很难计算出杂化材料的  $R_g$  和  $D$ .而当  $W$  增加至 4,散射峰逐渐加强,说明相分离增加.但样品的绝对散射强度仍然较低,聚合物膜的透明性好,杂化材料仍为高度均匀的体系.当  $W = 8$  时,散射峰强度显著增强(图 5 右上角的 SAXS 曲线),进一步表明该杂化体系中  $\text{TiO}_2$  无机相与有机相之间发生了明显的相分离.表 4 列出了不同  $W$  条件下制备的杂化材料的  $R_g$  和  $D$ .由表可见,随着水用量增加, $R_g$  增加, $D$  增大,这表明增加水的用量导致  $\text{TiO}_2$  相结构更致密,尺寸更大.

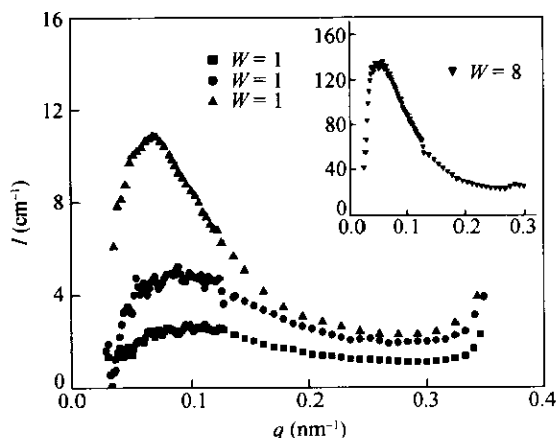
**Fig. 5** SAXS profile of BL-AA2-T10 prepared at  $H = 0.05$  and different  $W$ 

图 6 为  $\text{TiO}_2$  溶胶制备中酸的用量变化对杂化材料结构的影响.如图所示,随着酸量的增加,散射峰逐渐加强,暗示相分离增加和结构的改变.当  $H = 0$  时,散射峰较弱,在 Guinier 和 Porod 曲线中没有明显的线性区,无法得到  $R_g$  和  $D$  的值.当  $H$  进一步增大时,与水用量的影响相类似, $\text{TiO}_2$  相尺寸变得更大,结构变得更紧密(见表 4 中数

据).比较图 4 和图 5 发现,水量对杂化材料结构的影响比酸量的影响更为明显.

Table 4  $R_g$  and  $D_m$  of the samples BL-AA2-T10 prepared at different  $W$  and  $H$

| $W$ | $H$  | $R_g$ (nm) | $D_m$ |
|-----|------|------------|-------|
| 2   | 0.05 | 7.9        | 1.2   |
| 4   | 0.05 | 12.6       | 1.5   |
| 8   | 0.05 | 14.3       | 1.9   |
| 4   | 0.02 | 5.5        | 0.8   |
| 4   | 0.08 | 13.8       | 1.6   |

综上所述,通过在 高分子链中引入了活性基团—COOH,可成功的制备均匀、透明的有机无机杂化材料.SAXS 结果发现,杂化材料中 TiO<sub>2</sub> 均为纳米尺寸,并具有疏松的三维网状结构.与原位聚合合法相比,采用共混法能更有效地制备出均匀性好的杂化材料.随体系中 AA 含量的增加,相分离减小;但 AA 含量超过 5 wt% 时,易出现凝胶现象,

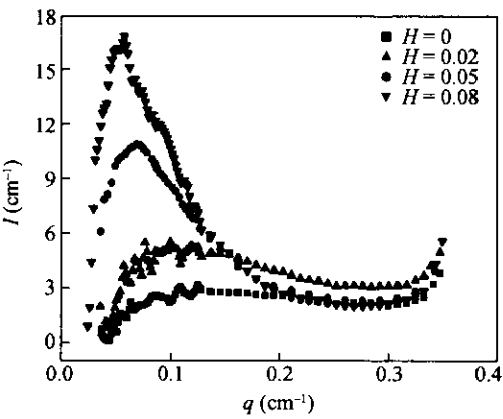


Fig. 6 SAXS profile of BL-AA2-T10 prepared at  $W = 4$  and different  $H$

杂化材料的储存稳定性降低.随着 TiO<sub>2</sub> 溶胶制备中水和酸量的增大,交联百分比降低,而无机相尺寸、致密度和相分离增加.同酸量相比,水量对杂化材料结构的影响更为显著.

REFERENCES

1 Li Chuanfeng(李传峰),Zhong Shunhe(钟顺和). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(3):326 ~ 330  
2 Yang Hong(杨洪),Wu Xuran(邬旭然),Kong Jinglin(孔景临).J Functional Polymers(功能高分子学报),2000,13(3):329 ~ 331  
3 Peng Ping(彭平),Li Xiaodong(李效东),Yuan Guifang(袁桂芳),Cao Feng(曹峰),She Wenqi(余文奇),Liao Jie(廖杰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2001,(2):167 ~ 171  
4 Xiong Mingna, You Bo,Zhou Shuxue,Wu Limin. Polymer,2004,45:2967 ~ 2976  
5 Teng G,Wegner J,Hurt G,Soucek M. Prog Org Coat,2001,42:29 ~ 375  
6 Lee L,Chen W. Chem Mater,2001,13:1137 ~ 1142  
7 Zhang Jun,Luo Shengcheng,Gui Linlin. J Mater Sci,1997,32:1469 ~ 1472  
8 Hanprasopwattana A,Ricker T,Sault A. J Catalysis Letters,1997,45:165 ~ 175  
9 Yano S,Iwata K,Kurita K. J Mater Sci Eng,1998,6:75 ~ 90

## PREPARATION OF ACRYLIC RESIN/TiO<sub>2</sub> ORGANIC-INORGANIC HYBRID BY SOL-GEL PROCESS AND CHARACTERIZATION OF ITS STRUCTURE

XIONG Mingna<sup>1</sup>, ZHOU Shuxue<sup>1</sup>, CHEN Hui<sup>1</sup>, WU Limin<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(<sup>2</sup> College of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062)

**Abstract** Acrylic resin/titania organic-inorganic hybrid materials were successfully prepared by the *in situ* polymerization of acrylic monomers as well as by blending the synthesized thermoplastic acrylic resins with titania sols which were first prehydrolyzed from the precursor of Ti(O<sub>n</sub>-Bu)<sub>4</sub>. Effects of the amount of water and acid used for the preparation of TiO<sub>2</sub> sols, the —COOH content in the acrylic resin and preparing methods on the structure of hybrid materials were investigated. The Soxhlet extracting experiments proved that crosslinking reactions took place between the organic phase and the inorganic phase, leading to homogenous and transparent hybrid systems. Meanwhile, higher —COOH content resulted in higher crosslinking degree. The SAXS results showed that there existed titania networks with a loose structure and nano-scale size within the hybrids. Moreover, larger amount of water and acid in the sol-gel process led to larger size and denser titania organic phase. In comparison with the *in situ* polymerization, blending method could prepare more homogeneous hybrids with mono-dispersed titania.

**Key words** Sol-gel, TiO<sub>2</sub>, Acrylic resin, Organic-inorganic materials