

纳米 SiO₂ 粒子锚固偶氮引发剂及接枝聚甲基丙烯酸甲酯*

戚栋明 包永忠 黄志明 翁志学**

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 对纳米 SiO₂ 粒子锚固偶氮引发剂,进而引发甲基丙烯酸甲酯聚合而制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/纳米 SiO₂ 复合粒子进行了研究.纳米 SiO₂ 先用环氧型硅烷偶联剂处理,再与偶氮二氰基戊酸发生缩合反应而锚固上偶氮引发剂,通过差示扫描量热和元素分析证明了引发剂在纳米 SiO₂ 表面的锚固.通过改性纳米 SiO₂ 存在下 MMA 的乳液聚合,制备得到了接枝率为 23.2%、接枝效率为 36.1% 的 PMMA/纳米 SiO₂ 复合粒子.经乳液聚合后,纳米 SiO₂ 粒子团聚程度减小,在水相中分散稳定.

关键词 纳米 SiO₂, 甲基丙烯酸甲酯, 乳液聚合, 偶氮二氰基戊酸, 锚固, 接枝

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.由于它具有比表面积大、表面能高和易团聚的特点,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,引入含可聚合或可引发聚合基团的化合物,进而在纳米 SiO₂ 粒子表面接枝聚合物,可以提高其与聚合物的相容性和在聚合物基体中的分散均匀. Espiard 等^[1-3]、Sondi 等^[4] 和 Becker 等^[5] 先用甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷偶联处理纳米 SiO₂,再与丙烯酸酯类单体原位聚合,制得了纳米粒子分散均匀的复合材料.欧玉春等^[6] 和 Hajji 等^[7] 则采用接枝羟基丙烯酸酯的纳米 SiO₂ 与丙烯酸酯类单体原位聚合.在纳米 SiO₂ 粒子中引入可引发聚合化合物的研究相对较少, Tsubokawa 等^[8] 在纳米 SiO₂ 表面引入含巯基化合物,与铈离子构成氧化-还原引发体系引发丙烯酸酰胺聚合. Carrot 等^[9] 对在纳米 SiO₂ 表面引入活性引发剂及由此引发丙烯酸丁酯原子转移自由基聚合进行了研究.

本文对纳米 SiO₂ 表面锚固偶氮引发剂及引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)乳液聚合以制备 PMMA/纳米 SiO₂ 复合粒子进行了研究.

1 实验

1.1 实验原料

纳米 SiO₂, 初级粒子粒径为 15~20 nm, 舟山

明日纳米材料有限公司; MMA, 北京东方化工厂, 减压精馏后低温保存备用; 缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560), 南京曙光化工厂; 偶氮二氰基戊酸(ACPA), Acros organics 公司; 十二烷基硫酸钠(SDS)、二甲基亚砷、 α -甲基吡啶、甲苯、丙酮、乙醇等均为分析纯.

1.2 纳米 SiO₂ 表面锚固偶氮引发剂

干燥 SiO₂、硅烷偶联剂和甲苯超声震荡 5 min 后,放入三颈瓶中回流、搅拌反应,干燥得到改性粒子;以乙醇为溶剂,索氏抽提 24 h,除去未反应硅烷偶联剂和甲苯;真空干燥得到经硅烷偶联剂处理过的纳米 SiO₂ 粒子(记为 GX-1).

GX-1、二甲基亚砷和 α -甲基吡啶超声震荡 5 min,加入 ACPA, 50℃ 下搅拌反应 5 h,高速离心分离后,用乙醇洗涤多次,常温真空干燥得表面锚固偶氮引发剂的纳米 SiO₂ 粒子(记为 GX-2).

1.3 乳液聚合

GX-2、去离子水和 SDS 在冰水浴中超声处理 1 min,加入三颈瓶中搅拌、升温至 70℃,滴加 MMA 单体反应 5 h.产物高速离心分离 30 min,沉降物水洗多次,真空干燥得到白色粉体(GX-3) 3.38 g,以丙酮为溶剂抽提 24 h,得到复合粒子(GX-4) 2.46 g.聚合基本配方为 H₂O 100 g, MMA 4.0 g, GX-2 2.0 g, SDS 0.1 g.反应 70 min 时转化率为 32%,以后基本不变,重量法得最终转化率为 34.5%.

* 2003-06-09 收稿, 2003-10-08 修稿; 浙江省重大科技攻关项目(编号 011101619); ** 通讯联系人

1.4 表征

采用 Thermo Quest 公司产 EA111 元素分析仪测定纳米 SiO₂ 粒子表面锚固引发剂质量;采用 Perkin-Elmer DSC7 差示扫描量热仪分析引发剂分解特性,氮气气氛,升温速度 10 K/min;采用岛津 DZ60 型红外光谱仪测定改性纳米粒子结构;采用 JSM-1200EX T20 透射电镜观察纳米 SiO₂ 粒子和复合粒子形态;采用 Coulter LS230 激光粒径分析仪测定粒子的粒径和分布。

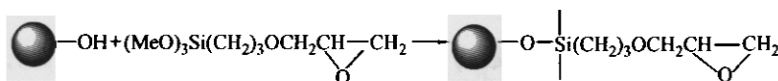
采用 Perkin-Elmer 公司产 Pyris 热失重仪测定改性纳米 SiO₂、复合粒子和 PMMA 热失重特性,氮气气氛,升温速度 10 K/min,温度范围 100 ~ 700℃.根据热失重结果计算 PMMA 的接枝率和接

枝效率,其中接枝率定义为接枝 PMMA 质量与 SiO₂ 质量比,接枝效率定义为接枝 PMMA 占聚合生成所有 PMMA 的质量百分比。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 锚固偶氮引发剂

纳米 SiO₂ 表面存在—OH 基团是其能与硅烷偶联剂反应,继而锚固偶氮引发剂的基础.图 1 (a)为未处理纳米 SiO₂ 的红外谱图.由图可见,在 961 和 3431 cm⁻¹附近存在较强吸收峰,归属纳米 SiO₂ 表面所含—OH 基团的吸收^[10].这些—OH 基团可以和硅烷偶联剂中的甲氧基发生如下反应:



经硅烷偶联处理并抽提、真空干燥后的纳米 SiO₂ (GX-1)的红外谱图如图 1(b)所示,可见,改性粒子出现了 2930、2851、1470 cm⁻¹ 三处吸收峰,属于 C—H 特征吸收峰^[10],说明硅烷偶联剂已通过 SiO₂ 粒子表面的羟基反应而偶联到纳米 SiO₂ 表面。

在相同反应条件下,分别采用等重量的未经

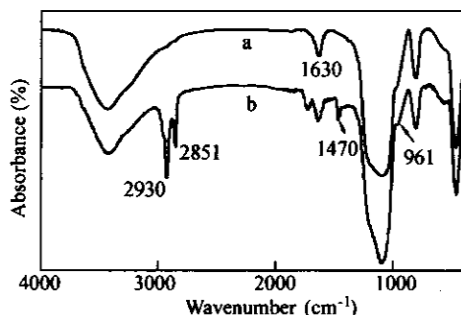


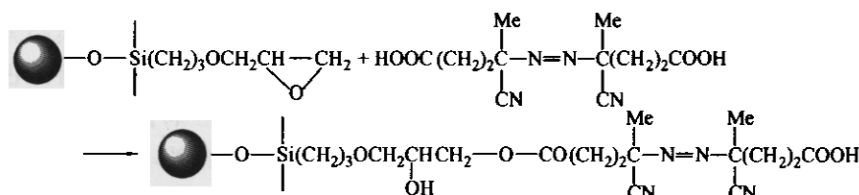
Fig. 1 Infrared spectra of original SiO₂ (a) and GX-1(b)

偶联处理的 SiO₂ 和经硅烷偶联处理的改性粒子 GX-1,与 ACPA 进行反应,元素分析测得产物中锚固引发剂的含量见表 1。

Table 1 Effect of SiO₂ type on the content of anchored azo initiator

Run no	Treatment method	Content of N element (%)	Content of azo initiator (mmol/g)
1	SiO ₂ + ACPA (without ethanol washing)	0.1414	0.025
2	SiO ₂ + ACPA (with ethanol washing)	0	0
3	GX-1 + ACPA (with ethanol washing)	0.6148	0.109

由 1、2 号洗涤前后 SiO₂ 的 N 元素和引发剂含量比较可知,ACPA 引发剂可以吸附到未经硅烷偶联剂处理的纳米 SiO₂ 表面,但经 5 次乙醇洗涤后,吸附的引发剂可被完全除去.由 3 号实验结果可见,采用环氧型硅烷偶联剂处理的纳米 SiO₂ 粒子,能锚固上一定量的偶氮引发剂.其反应式如下:



ACPA、锚固偶氮引发剂的纳米 SiO₂ 和偶联处理的纳米 SiO₂ 的 DSC 曲线如图 2 所示.由图可见,ACPA 的分解放热峰在 120 ~ 140℃ 之间,锚固偶氮引发剂纳米 SiO₂ (GX-2)在 90 ~ 140℃ 存在放热峰,而经偶联处理的纳米 SiO₂ (GX-1)在 160℃

以前无放热峰存在,因此,锚固偶氮引发剂纳米 SiO₂ 的放热峰应由锚固的偶氮引发剂分解产生,而锚固偶氮引发剂起始分解温度的降低可能是由偶联剂或纳米 SiO₂ 的介入引起的结果.计算得到纯引发剂和锚固引发剂的热分解焓分别为

147.6 kJ/mol和 150.7 kJ/mol.

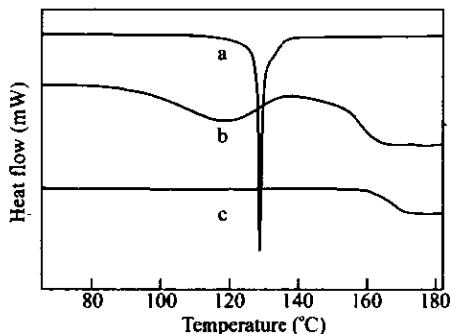


Fig. 2 DSC of ACPA (a), GX-2 (b) and GX-1 (c)

2.2 纳米 SiO₂ 接枝 PMMA

分别在未改性纳米 SiO₂ (水相中直接加等量 ACPA)、吸附 ACPA 的纳米 SiO₂ 和表面锚固偶氮引发剂的纳米 SiO₂ 粒子存在下,进行 MMA 乳液聚合.发现采用前两种方式得到的复合粒子经丙酮 24 h 抽提后,红外谱图与未经处理 SiO₂ 粒子谱图重合,表明 PMMA 未能接枝到 SiO₂ 上.采用 GX-2 粒子,得到的复合粒子经丙酮抽提后,其红外谱图如图 3 所示,可见在 1735 cm⁻¹附近有较大吸收峰,归属为接枝于 SiO₂ 表面的 PMMA 的 C=O 伸缩振动吸收峰^[10],由此认为一定量的 PMMA 链段已经通过化学键接枝到纳米 SiO₂ 粒子表面.

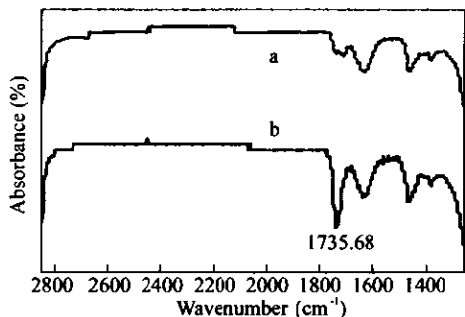


Fig. 3 Infrared spectra of GX-2 (a) and GX-4 (b)

GX-2、GX-3、GX-4 粒子和纯 PMMA 的热失重曲线(TGA)如图 4 所示.

由图可见,纯 PMMA 的热失重区主要在 400℃附近.GX-2 在温度大于 200℃后有一小的失重区,主要由锚固的偶联剂和偶氮引发剂分解所致.GX-3 在 270℃和 500℃附近存在两个主要的失重区,失重量与 SiO₂ 重量比为 39.5%.GX-4 主要在 350~560℃之间存在失重区,失重量与 SiO₂ 重量比,即 PMMA 接枝率为 23.2%,再根据聚合转化率 32.2%,计算得到 PMMA 的接枝效率为

36.1%.当 ACPA 的一头羧基与环氧基反应而锚固时,分解产生的自由基一半仍锚固在纳米 SiO₂ 上,另一半进入液相成为游离自由基,如两者引发 MMA 聚合的效率相当,则接枝效率为 50%.实际接枝效率小于 50%,说明锚固化自由基的引发效率小于游离的自由基.与偶联甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷纳米 SiO₂ 存在下的 MMA 聚合相比^[4],采用锚固引发剂的纳米 SiO₂ 与 MMA 聚合的接枝效率明显提高.

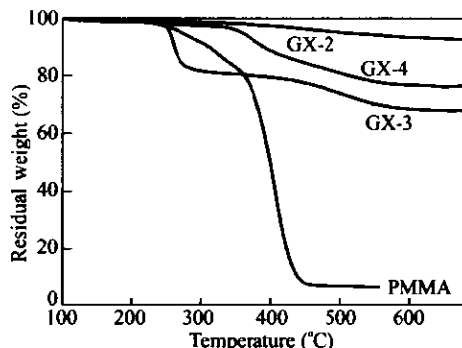


Fig. 4 TGA curves of GX-2, GX-3, GX-4 and pure PMMA

2.3 PMMA/纳米 SiO₂ 复合粒子的粒径分布和形态

图 5 中 a、b 线分别为纳米 SiO₂ 粒子在水相中超声分散 10 min 后立即和放置 5 天后测试的粒径分布,前者平均粒径为 83 nm,说明超声后纳米 SiO₂ 仍有轻微团聚,而放置后仍会发生进一步团聚,分散稳定性差.c 线为乳液聚合 5 h 后复合粒子的粒径分布,平均粒径增大到 108 nm,且存在占总重量 3.4%、粒径在 275~680 nm 之间的凝聚物.放置 5 天后,复合粒子粒径分布无明显变化,凝聚物含量在 5%以内,说明复合粒子的水相分散稳定性明显优于纯纳米 SiO₂ 粒子.

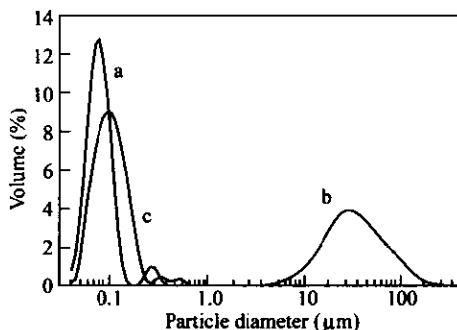


Fig. 5 Volume distribution of the particles

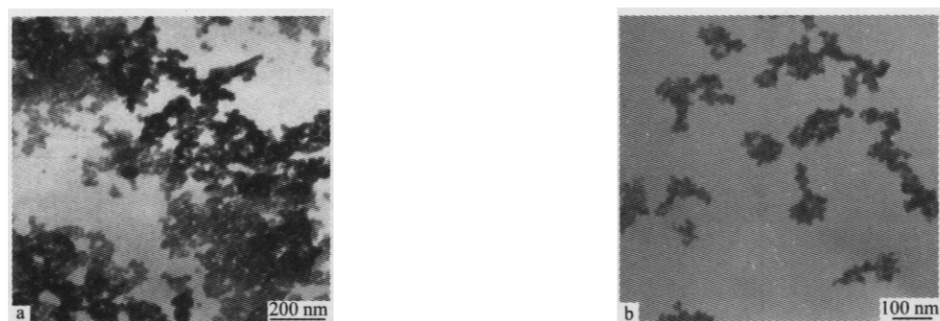


Fig. 6 TEM micrographs of original nano-SiO₂ (a) and PMMA/nano-SiO₂ composite particles (b)

图 6 为未经处理纳米 SiO₂ 和经乳液聚合后 SiO₂ 中存在严重团聚; 经乳液聚合后纳米 SiO₂ 的复合粒子的透射电镜图. 由图可见, 未经处理纳米 SiO₂ 的团聚程度减轻.

REFERENCES

- 1 Biurgeat-Lami E, Espiard Ph, Guyot A. *Polymer*, 1995, 36(23): 4385 ~ 4389
- 2 Espiard Ph, Guyot A. *Polymer*, 1995, 36(23): 4391 ~ 4396
- 3 Espiard Ph, Guyot A. *Polymer*, 1995, 36(23): 4397 ~ 4403
- 4 Sondi I, Theodore H F, Sinta R, Matijevic E. *Langmuir*, 2000, 16: 9031 ~ 9034
- 5 Becker C, Kutsch B, Krug H. *J Sol-Gel Sci Techn*, 1998, 13: 499 ~ 502
- 6 Ou Yuchun(欧玉春), Yang Feng(杨锋), Zhuang Yan(庄严), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 1997, 4(2): 199 ~ 204
- 7 Hajji P, David L, Gerard J F, Pascault J P, Vigier G. *J Polym Sci: Polym Phys*, 1999, 37: 3172 ~ 3187
- 8 Tsubokawa N, Maruyama K, Sone Y, Shimomura M. *Polymer J*, 1989, 21(6): 475 ~ 481
- 9 Carrot G, Diamanti S, Manuszak M, Charleux B, Vairon J P. *J Polym Sci: Polym Phys*, 2001, 39: 4294 ~ 4301
- 10 Wang Xuming(王绪明), Translated. In: Nakarshi K(中西香尔), Solomon P H(索罗曼), eds. *Infrared Absorption Spectroscopy(红外光谱分析 100 例)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1984. 8

ANCHORING OF AZO INITIATOR AND GRAFTING OF POLY(METHYL METHACRYLATE) ONTO NANOMETER SILICA

QI Dongming, BAO Yongzhong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(Institute of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Anchoring of 4, 4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACPA) onto nanometer silica and radical graft polymerization of methyl methacrylate (MMA) from the modified silica through emulsion polymerization were investigated. The anchoring of ACPA onto silica was achieved by treating of silica with glycidoxypentyltrimethoxysilane and reacting with ACPA. The anchoring of ACPA was confirmed by DSC and element analysis. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) was effectively grafted onto nanometer silica through the initiation of anchored ACPA during emulsion polymerization. The grafting percentage and efficiency of PMMA were 23.2% and 36.1% determined by TGA. Furthermore, the aggregation degree of the original nanometer silica was decreased by *in-situ* polymerization, and the stability of PMMA/nano-silica composite latex was good.

Key words Nanometer silica, Methyl methacrylate, Emulsion polymerization, 4, 4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid), Anchor, Graft