

纳米 TiO_2 粒子静电吸附引发剂及其原位锚固丙烯酸丁酯聚合*

吴明华 吕娜娜 雷 琳 戚栋明** 林鹤鸣**

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 调节体系酸碱度使分散于水分散液中的纳米 TiO_2 粒子表面带负电,进而通过静电作用高效稳定吸附上偶氮盐类引发剂 2,2'-偶氮二异丁腈二氯化氢 (AIBA). 实验发现引发剂在 TiO_2 粒子表面的静电吸附存在一个稳定吸附上限,其值在 $\text{pH} = 10$ 的体系中为 0.084 mmol/g (相对于 TiO_2 的量). 进一步通过原位乳液聚合在 TiO_2 粒子表面就地引发丙烯酸丁酯 (BA) 的锚固聚合,制备得到了 PBA/ TiO_2 复合乳胶. 对聚合动力学和聚合产物的观察发现,吸附引发剂在其中起到重大作用,只有当引发剂用量略低于稳定吸附上限时,反应过程稳定性和聚合产物分散性才较好. 此时聚合反应阻聚期短、反应速率快、单体转化率高、实验重现性好. 热重分析 (TGA) 和红外光谱分析 (FTIR) 结合抽提实验证实,通过原位乳液聚合可在 TiO_2 粒子表面锚固上 13.5% 的不可抽提 PBA 聚合物. 动态激光粒度分析 (DLS) 发现,原位锚固改性对 TiO_2 粒子软团聚体具有稳定的解团聚作用,可有效提高纳米 TiO_2 粒子在体系中的分散性和分散稳定性. 这一化学改性作用与超声分散所带来的物理性的可逆解软团聚作用有着本质区别.

关键词 纳米 TiO_2 , 静电吸附, 锚固改性, 解团聚

纳米 TiO_2 粒子具有许多优异特性,可广泛应用于涂料、油漆、塑料、橡胶、纺织品、化妆品等领域^[1]. 但它在应用过程中“易团聚、难分散”,这些问题的存在严重影响了纳米 TiO_2 纳米效应的充分发挥. 通过对纳米无机粒子表面的活化处理,引入含可聚合或可引发聚合基团化合物,再通过原位聚合在纳米粒子表面接枝/锚固聚合物链段,可显著提高纳米粒子在制备和应用过程中的分散稳定性. 例如, Sondi^[2]、Becker^[3] 和 Xu^[4] 等在纳米无机粒子表面引入含双键偶联剂,再与丙烯酸酯类单体进行接枝反应,制备得到了纳米粒子在有机相中分散均匀的复合微球,改善了纳米粒子的分散稳定性; Wu 等^[5,6] 在 SiO_2 表面引入正离子型反应单体,进一步通过原位聚合制备得到了纳米粒子在体系中分散稳定均匀的复合乳胶; Luna-Xavier 等^[7,8] 在 SiO_2 表面引入各类引发剂,进一步通过原位引发丙烯酸酯类单体聚合,得到了 SiO_2 在其中分散稳定的复合乳胶.

我们^[9-11] 在分散于水相中的 SiO_2 粒子表面静电吸附引发剂 AIBA,再原位引发丙烯酸酯类单体在粒子表面的锚固聚合,得到了纳米粒子分散

稳定性较好的“草莓状”PMMA/ SiO_2 复合乳胶. 本文主要考察了这种原位聚合方法在 TiO_2 水分散液中的应用,其中重点探讨了原位聚合对纳米 TiO_2 粒子表面的锚固改性,以及这种锚固改性对水分散液中纳米 TiO_2 软团聚体的解团聚作用.

1 实验部分

1.1 主要原料

TiO_2 水分散液 (金红石型,固含量 13.2%) 由浙江弘晟材料科技股份有限公司提供; 引发剂 2,2'-偶氮二异丁腈二氯化氢 (AIBA), 美国 Acros Organics 公司; 丙烯酸丁酯 (BA), 经稀碱洗涤后减压蒸馏; 乳化剂壬基酚聚环氧乙烷醚 (6P-10)、十二烷基硫酸钠 (DS)、盐酸、氨水等均为分析纯.

1.2 纳米 TiO_2 表面静电吸附引发剂

在锥形瓶中,取一定量的 TiO_2 水分散液,稀释到浓度 0.5%,用盐酸和氨水调节体系酸碱度,测量得到不同 pH 值下 TiO_2 粒子表面 zeta 电位值.

在锥形瓶中,加入一定量的 TiO_2 水分散液和 AIBA,室温下调节体系 pH 值到 10,搅拌达到吸附

* 2008-08-12 收稿,2008-10-21 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50803058)、教育部留学回国人员科研启动基金、长江学者和创新团队发展计划 (基金号 IRT0654) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: dongmingqi@zstu.edu.cn; linhm001@126.com

平衡,测定加入不同量引发剂后 TiO_2 粒子的表现粒径.并在 TGL-16G 型高速离心机 (上海安亭科学仪器) 中于 $3 \times 10^4 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 60 min,取上层溶液进行 AIBA 浓度测定,以评估纳米 TiO_2 表面静电吸附引发剂的量.

1.3 原位乳液聚合

在 N_2 保护的三颈瓶中,加入表面已吸附有一定量引发剂的 TiO_2 水分散液和非离子型乳化剂 OP-10,升温到 70°C ,滴加单体 BA,搅拌下进行原位乳液聚合,反应 2.0 h 后补加 SDS 乳化剂,最后得到 PBA/ TiO_2 复合乳胶.基本配方为 TiO_2 水分散液 30.3 g ;AIBA 0.091 g ;BA 10.0 g ;OP-10 0.20 g ;SDS 0.12 g ; H_2O 120.0 g.

1.4 解团聚实验

TiO_2 水分散液在 WL500CY 型高速乳化机 (上海威宇公司) 中于 $1 \times 10^4 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下高速剪切分散 10 min ; TiO_2 水分散液在 JY92-II 型超声波细胞粉碎机 (宁波新芝生物科技股份有限公司) 上超声分散 10 min (超声 10 s,间歇 5 s,功率 800 W).考察剪切和超声前后以及放置若干时间后 TiO_2 粒子的表现粒径分布,并与 PBA/ TiO_2 复合粒子的粒径分布相比较,以研究高速剪切分散、超声分散以及原位锚固改性对水分散液中 TiO_2 粒子软团聚体的解团聚作用.

1.5 表征

采用 JSM-1200EX T20 型透射电镜 (TEM) 观察纳米 TiO_2 粒子形态 ;采用 LB-550V 型激光粒度仪 (HORIBA, Kyoto, Japan) 测量纳米 TiO_2 粒子和 PBA/ TiO_2 复合粒子的粒径及其粒径分布 ;采用 zeta 电位分析仪 (zetaprobe TM, Colloidal Dynamics Inc. USA) 测量 TiO_2 水分散液在不同 pH 条件下的 zeta 电位 ;采用 Cary50 型紫外-可见光连续分光光度计测量 AIBA 溶液的紫外吸收曲线,并通过与定浓度的多条标准曲线的比较,计算得到其中 AIBA 的浓度 ;采用美国 PE 公司 PYRIS-1 热重分析仪对干燥后的 TiO_2 、PBA/ TiO_2 及抽提后剩余物样品进行热重分析 (升温速率 20 K/min ,测量范围 $50 \sim 700^\circ\text{C}$,氮气保护),并按以下公式计算 TiO_2 粒子表面 PBA 的锚固率 :

$$\text{锚固率} = \frac{\text{不可抽提聚合物 } (g)}{\text{加入的 } \text{SiO}_2 \text{ 粒子质量 } (g)} \times 100\%$$

采用 Nicolet5700 傅里叶红外光谱仪测量

TiO_2 、PBA/ TiO_2 及其抽提后剩余物的红外吸收光谱.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 粒子表面静电吸附引发剂 AIBA

TiO_2 粒子水分散液的典型 TEM 照片如图 1 所示,从中可见水分散液中除了存在部分以初级粒子形式存在的针状纳米 TiO_2 粒子之外,还有大量以团聚形式存在的纳米 TiO_2 粒子聚集体,这些聚集体结构疏松,内部空隙较多,因而属软团聚体范畴 (可从下文超声分散使其解团聚这一现象得到佐证).相应的粒径分布如图 2 所示,图中 TiO_2 粒子的表现粒径为 $50 \sim 400 \text{ nm}$,平均粒径为 141.7 nm ,与 TEM 照片中的软团聚体表现粒径大致相吻合.说明原料经放置一段时间后,有部分 TiO_2 粒子会发生较大规模的软团聚.研究表明^[2,13],当无机纳米粒子和乳胶粒子共混应用于涂料、油漆、塑料、纺织等领域时,随着纳米粒子周围环境的改性,这种软团聚现象会更加明显,甚至还会发展成更为严重的硬团聚形式.因而需要对这些 TiO_2 粒子进行表面有机接枝/锚固处理,以提高纳米 TiO_2 初级粒子在有机基质中的分散性以及与有机基质的相容性和结合牢度.

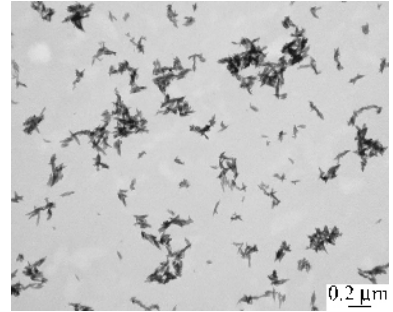


Fig. 1 Typical TEM image of TiO_2 particles

本研究主要通过 TiO_2 粒子表面引入引发剂 AIBA 来提高有机单体在纳米 TiO_2 粒子表面的定向锚固聚合机率.因而,在已有研究基础^[6-11]上,重点从 TiO_2 粒子 zeta 电位、吸附引发剂 TiO_2 粒子表现粒径和 TiO_2 粒子引发剂吸附量这 3 个方向来研究引发剂 AIBA 在 TiO_2 粒子表面的静电吸附行为.

双电层理论认为,分散于水相中的无机粒子受其环境酸碱度的影响,会发生不同形式的水化反应而使其表面呈现不同的电性.水分散液中

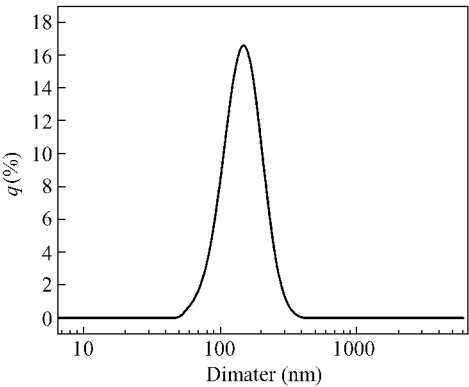


Fig. 2 Particles size distribution of TiO₂ particles

TiO₂ 粒子的 zeta 电位曲线如图 3 所示,从图中可见 TiO₂ 的等电势点为 4.5,之后随着 pH 值的增大,zeta 电位变负,但绝对值不断增大,说明 TiO₂ 粒子表面带负电荷量不断增多.当 pH = 10 时,测得纳米 TiO₂ 粒子 (0.5%) 的 zeta 电位为 -349.0 mV,而相同 pH 值下 AIBA (1.0%) 的 zeta 电位为 13.0 mV,因而大量偶氮类引发剂 AIBA 可通过静电作用而快速吸附到 TiO₂ 表面,从而实现 TiO₂ 粒子表面的活化改性.

实验观察发现,体系 pH 值在等电势点附近时,TiO₂ 粒子极易发生聚集沉降,说明水分散液中 TiO₂ 粒子主要是通过静电斥力作用来维持自身的分散稳定性.因而在 pH = 10 体系中,随着吸附引发剂量的增多,TiO₂ 表面净电荷不断减少,最后必然导致粒子之间发生聚集.如图 4 所示,当引发剂加入量少于 0.10 mmol/g (相对于 TiO₂ 的量) 时,表观粒径变化不明显,随着加入引发剂量的继续增加,TiO₂ 粒子表观平均粒径随之明显增大.放置一段时间后,即有大量粒子沉降析出,且这一聚集现象随引发剂加入量的增大而越加明显.说明引发剂 AIBA 在纳米 TiO₂ 表面的吸附,存在一个稳定吸附上限.

以上现象与 AIBA 在纳米 SiO₂ 粒子表面的吸附规律相似^[1].在后者的实验中发现,AIBA 在 SiO₂ 粒子表面的稳定吸附上限值为 0.18 mmol/g (相对于 SiO₂ 的量),AIBA 加入量在低于稳定吸附上限之前,95% 以上的引发剂可稳定吸附在 SiO₂ 粒子表面,高于这个上限之后,引发剂的真实吸附量始终保持在这个上限值附近.因而在本体系中,可通过考察加入过量引发剂时 AIBA 在水相中的浓度^[1],来定量评价 AIBA 在 TiO₂ 粒子表

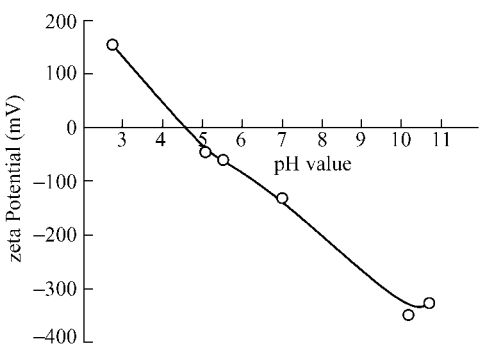


Fig. 3 Effect of pH on the zeta potential of TiO₂ particles

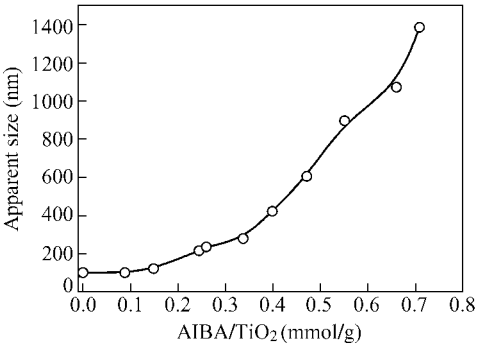


Fig. 4 Effect of initiator dosages on apparent particles size of TiO₂ particles

面的稳定吸附上限值,其结果如表 1 所示.从中可见,AIBA 在 pH = 10 体系中的稳定吸附上限值约为 0.084 mmol/g.该值大大小于 AIBA 在纳米 SiO₂ 粒子表面的稳定吸附上限值,认为这与无机粒子在水相的聚集态和比表面积大小有关.

Table 1 Adsorption quantity of AIBA onto the surface of nano-TiO₂ by adding excess AIBA

Addition of AIBA (mmol/g)	0.221	0.258	0.295	0.369	0.443
Adsorption of AIBA (mmol/g)	0.085	0.084	0.084	0.083	0.084

Note : the average value of AIBA adsorption is 0.084 mmol/g.

2.2 PBA 在 TiO₂ 表面的锚固改性

TiO₂ 粒子吸附 AIBA 后其表面被活化,进一步可通过乳液聚合引发丙烯酸丁酯单体在其表面的原位锚固聚合.原位聚合动力学研究发现,引发剂吸附量对聚合行为影响明显(图 5),当 AIBA 加入量较少时,聚合阻聚期较长,反应速率较慢,需较长的时间才能达到较高的转化率,甚至当 AIBA

加入量为 0.027 mmol/g 时,反应 6.0 h 后,单体转化率仍低于 6.5%。另外,实验观察发现,当 AIBA 加入量高于稳定吸附上限时,反应体系极不稳定,聚合产物中有大量絮状物析出。只有当 AIBA 加入量较多 略低于稳定吸附上限值)时,聚合反应阻聚期较短,反应速率较快,反应 2.0 h 即可达到较高的转化率 (1.2%),且反应过程稳定,实验重现性好,聚合产物稳定性好,室温下放置 1 个月无明显沉降。

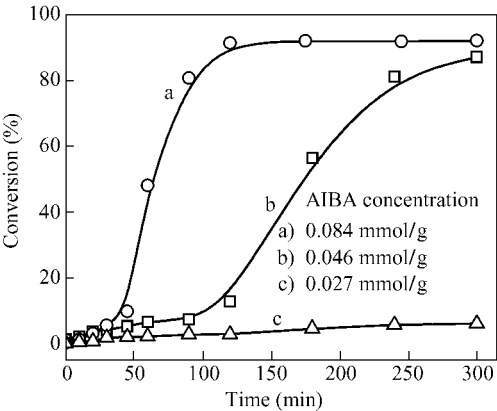


Fig. 5 Effect of AIBA concentration on the polymerization kinetics in in-situ emulsion polymerization

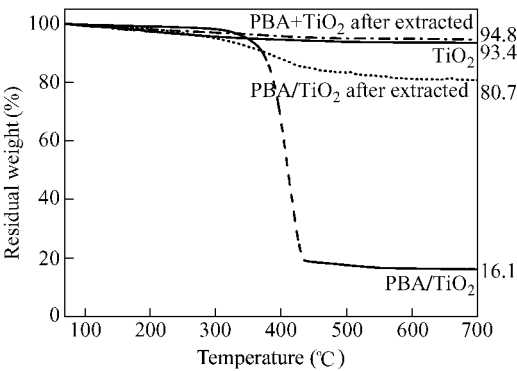


Fig. 6 TGA curves of TiO_2 , PBA + TiO_2 after extraction, PBA/ TiO_2 composites particles before and after extraction

将制备得到的 PBA/ TiO_2 复合乳胶 定义为 PBA/ TiO_2)、PBA 乳胶和 TiO_2 的共混物 定义为 PBA + TiO_2) 经干燥后,在丙酮中用索氏抽提器抽提 48 h,抽提剩余物经干燥后,与 TiO_2 原料和 PBA/ TiO_2 复合粒子干燥样品一起进行热重分析,结果如图 6 所示。图中 PBA + TiO_2 抽提后样品在测试范围内没有明显的失重现象,基本与纳米 TiO_2 粒子曲线相重合,说明经在 PBA 的良溶剂丙

酮中抽提 48 h,其中物理吸附的有机物已被完全除去。PBA/ TiO_2 样品在 420℃ 左右存在一个明显的失重区间,对应于复合粒子中 PBA 的热分解行为。在 PBA/ TiO_2 抽提后样品的 TGA 曲线的相应位置也发现一个失重幅度较小、失重区间较大的失重行为,认为这是由 TiO_2 粒子表面锚固上的少量不可抽提 PBA 聚合物受热分解所致。由曲线计算可得复合粒子中 TiO_2 表面锚固率约为 13.5%。

进一步对 TiO_2 、PBA 和 PBA/ TiO_2 抽提后样品进行红外光谱分析,结果如图 7 所示。

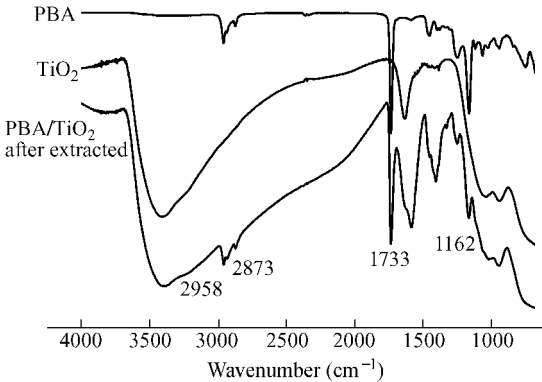


Fig. 7 Infrared spectra of PBA, TiO_2 and PBA/ TiO_2 composites after extraction

图 7 中,PBA 样品在 2958, 2873, 1733 cm^{-1} 等处存在特征吸引峰,分别对应于 PBA 主链上 CH 、 CH_2 中的 C-H 伸缩振动和 PBA 中羰基 C=O 的伸缩振动。 TiO_2 样品在相应位置都不存在这些特征峰。聚合产物经丙酮抽提 48 h 后,抽提后样品在 2958, 2873, 1733 cm^{-1} 等处存在明显的 PBA 特征吸收谱带,同样证明有部分 PBA 聚合物分子已锚固到了 TiO_2 粒子表面。

2.3 锚固改性对 TiO_2 软团聚体的解团聚作用

分别对 TiO_2 水分散液进行高速剪切分散和超声分散处理,考察处理前后以及放置一段时间之后的 TiO_2 水分散液的粒径分布 (图 8),以评估高速剪切分散和超声分散处理对 TiO_2 粒子软团聚体的解团聚效果。发现经长时间高速剪切处理后, TiO_2 粒子表观粒径分布曲线只略有左移,说明高速剪切分散的解团聚作用不是十分明显。而经超声分散处理后,粒径分布峰明显左移 (粒径分布为 25 ~ 200 nm,平均粒径为 68.8 nm),认为在超声波的强大空穴作用下,部分软团聚发生了一定程度的解团聚,增大了初级粒子分散形式 TiO_2 粒子

的比重.但进一步的实验发现,即使加入各类乳化剂,这些被解团聚的纳米 TiO_2 粒子,随着放置时间的增长,其粒径又会逐渐增大.特别是在放置 20 天后,最大表观粒径再次接近 400 nm.说明强力超声分散下的物理解软团聚是一种暂时性的非稳态的可逆作用.

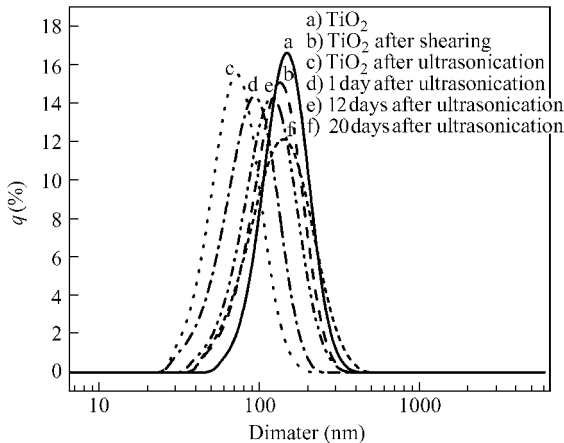


Fig. 8 Effect of shearing, ultrasonication and placed time on the particles size distribution of TiO_2 particles

原位乳液聚合产物的透射电镜照片如图 9 所示.相对于水分散液中的 TiO_2 软团聚体 图 1),复合产物中的 TiO_2 粒子分散性有所提高,粒子界面变模糊,并与 PBA 乳胶粒子之间存在较多复合.以上形貌特征与聚合产物中 TiO_2 粒子表面存在部分不可抽提聚合物这一事实相吻合.相应的粒径分布曲线如图 10 所示,与水分散液中 TiO_2 粒子的粒径分布曲线相比,PBA/ TiO_2 复合粒子粒径公布峰有明显的左移,平均粒径减少到 90 nm 左右,且在其中本应代表 TiO_2 软团聚体的粒径分布部分 (100 ~ 400 nm) 完全消失.而一般认为复合粒子中的 TiO_2 粒子应具有比 PBA/ TiO_2 复合粒子更小的粒径,由此推测复合乳胶中的 TiO_2 粒子应该具有远小于原料 TiO_2 粒子尺寸的粒径分布.猜测在原位乳液聚合过程中,有部分引发活性种进入 TiO_2 粒子软团聚体的空隙内,引发单体在其中的锚固和增长,以至于最终聚合生成的 PBA 链段可撑开软团聚体内的聚集 TiO_2 粒子,从而对软团聚体起到一定的解团聚作用.

进一步对放置若干时间后聚合产物的粒径分析 图 10)表明 PBA/ TiO_2 复合粒子具有很好的放置稳定性,其粒径分布曲线不随放置时间的延长

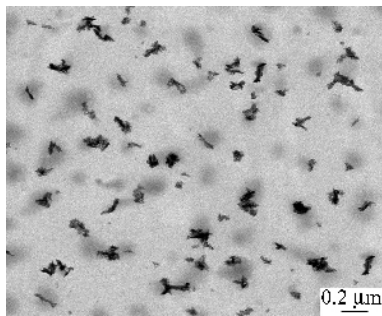


Fig. 9 Typical TEM images of PBA/ TiO_2 composites particles

而增大.说明这种原位锚固改性除了可撑开软团聚体从而对其起到永久性的解软团聚作用之外,还可以通过 PBA 的有机复合作用来保护解团聚后的小粒径 TiO_2 粒子,从而使其在体系中具有更好的分散性和分散稳定性.

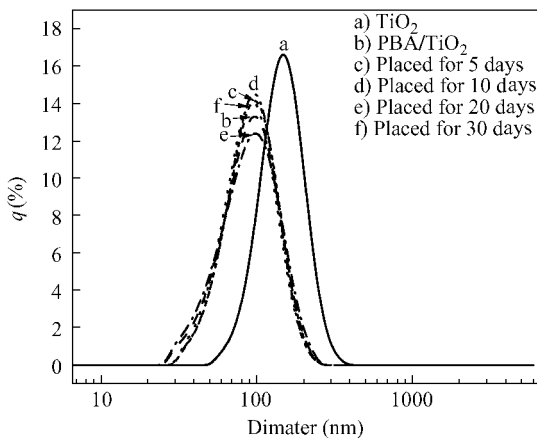


Fig. 10 Effect of placed time on the particles size distribution of PBA/ TiO_2 composites particles

3 结论

引发剂 AIBA 可通过静电作用高效稳定地吸附到纳米 TiO_2 粒子表面,因而可通过原位乳液聚合在其表面就地锚固上一定量的聚丙烯酸丁酯.实验发现吸附引发剂量对水相中 TiO_2 粒子的分散稳定性、原位乳液聚合动力学、聚合过程和聚合产物稳定性等方面都具有明显的影响,在 $\text{pH} = 10$ 的体系中引发剂较佳用量为 0.084 mmol/g,此条件下可在 TiO_2 粒子表面锚固上 13.5% 的不可抽提 PBA 聚合物.原位锚固改性可对 TiO_2 粒子软团聚体起到永久性的解团聚作用,可有效提高纳米 TiO_2 粒子在体系中的分散性和分散稳定性.

REFERENCES

1 Guo Gang (郭刚), Wang Binghua (汪斌华), Huang Wanxia (黄婉霞), Yu Jie (于杰), Cao Jianjun (曹建军), Tu Mingjing (涂铭旌). Sichuan Univ (四川大学学报), 2004, 36 (53) ~ 56 (51)

2 Sondi L, Theodore H F, Sinta R, Matijevic E. Langmuir, 2000, 16 (13) 9031 ~ 9034

3 Beeker C, Kutsch B, Krug H. J Sol-Gel Sci Techn, 1998, 13 (499) ~ 502

4 Xu L X, Yang M J. Mater Lett, 2008, 62 (2607) ~ 2610

5 Chen M, Zhou S X, You B, Wu L M. Macromolecules, 2005, 38 (411) ~ 6417

6 Wen N G, Tang Q Q, Chen M, Wu L M. J Colloid Interf Sci, 2008, 320 (152) ~ 158

7 Luna-Xavier J L, Bourgeat-Lami E, Guyot A. Colloid Polym Sci, 2001, 279 (947) ~ 958

8 Luna-Xavier J L, Guyot A, Bourgeat-Lami E. J Colloid Interf Sci, 2002, 250 (82) ~ 92

9 Qi D M, Bao Y Z, Weng Z X, Huang Z M. J Appl Polym Sci, 2006, 99 (3425) ~ 3432

10 Qi D M, Bao Y Z, Weng Z X, Huang Z M. Colloid Polym Sci, 2008, 284 (233) ~ 241

11 Qi Dongming (戚栋明), Lu nana (吕娜娜), Wu Minghua (吴明华), Sheng Weichen (盛维琛), Bao Yongzhong (包永忠). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (1) 72 ~ 78

12 Xiong Mingna (熊明娜), Wu Limin (武利民), Zhou Shuxue (周树学), You Bo (游波). Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2002, 11 (1) ~ 3

13 Deng Hua (鄢桦), Zhang Jimei (张纪梅), Li Xiuming (李秀明), Li He (李鹤), Tang Wansheng (唐万生). Journal of Textile Research (纺织学报), 2006, 27 (1) 92 ~ 94

ELECTROSTATIC ABSORPTION OF AZO INITIATOR ONTO TiO₂ PARTICLES
AND *in situ* ANCHORING POLYMERIZATION OF BUTYL
ACRYLATE FROM MODIFIED TiO₂

WU Minghua, LÜ Nana, LEI Lin, QI Dongming, LIN Heming

Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of China Educational Ministry,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract Azo initiator 2,2'-azobis (isobutyramidine) dihydrochloride (AIBA) can be stably absorbed onto TiO₂ particles by electrostatic action. The adsorbed AIBA can initiate the *in situ* anchoring of butyl acrylate from TiO₂ particles surface, and thus poly (butyl acrylate)/TiO₂ composite latex particles (PBA/TiO₂) were prepared *via in situ* emulsion polymerization. It was found from centrifugation experiment and UV measurement that there was an upper limit of AIBA adsorbed on TiO₂ particles surface, and its value was 0.084 mmol/g (related to the amount of TiO₂) in pH = 10 system. The adsorption of AIBA played a more important role both in polymerization behavior and in polymerization product. Only when the addition amount of AIBA was slightly less than the upper adsorption limit, the inhibition period was shorter, the polymerization rate and the monomer conversion were higher and the reaction stability were and the product stability were perfect. It was further proved by thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectrometry (FTIR) with soxhlet extraction experiment of PBA/TiO₂ composite particles that 13.5% non-extraction poly (butyl acrylate) were anchored on TiO₂ particles surface. It was also found from dynamic light scattering (DLS) that part of TiO₂ soft-aggregation had been disaggregated stably, and both the dispersion and dispersion stability of TiO₂ particles in latex can be significantly improved because of the anchoring modification of TiO₂ by PBA. This action resulted from anchoring modification, in essence, was different from the reversible disaggregation action of ultrasonication treatment onto TiO₂ soft-aggregation. Thus, this study is favourable for maintaining the good dispersion and dispersion stability of nanoscale inorganic particles in organic matrix during its application in the fields of coatings, painting, plastics, rubber, textile, and cosmetic.

Keywords Nano-TiO₂, Electrostatic absorption, Anchoring modification, Disaggregation action