

纳米 SiO₂ 粒子表面静电吸附引发剂的活性研究*

戚栋明^{1,3**} 吕娜娜¹ 吴明华¹ 盛维琛² 包永忠³

(¹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)

(²江苏大学材料科学与工程学院 镇江 212013)

(³浙江大学聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 引发剂 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物(AIBA)可通过静电作用而高效稳定地吸附到在弱碱性水相中均匀稳定分散的纳米 SiO₂ 粒子表面.对这些吸附引发剂的热分解行为、在纳米 SiO₂ 粒子表面原位引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)乳液聚合的动力学和纳米 SiO₂ 粒子表面的聚合锚固情况进行了研究.发现非吸附和吸附引发剂的热分解活化能分别为 148.5 kJ/mol 和 124.5 kJ/mol,70℃时半衰期分别为 12.6 h 和 5.2 h,说明在相同状态下静电吸附引发剂具有比非吸附引发剂更高的活性,因而在原位乳液聚合中表现出比常规乳液聚合更短的诱导期和更高的聚合速率.更关键的是,具有较高活性的吸附引发剂高效稳定地吸附在 SiO₂ 粒子表面,可以使聚合反应总是优先发生于纳米 SiO₂ 粒子表面,从而可以更好地促进单体在纳米 SiO₂ 粒子表面的锚固,最终有效提高无机/有机相间的复合程度.

关键词 静电吸附, 纳米 SiO₂, 原位乳液聚合, 引发剂活性

乳液聚合是制备聚合物基无机纳米复合乳胶粒子的重要方法.但无机纳米粒子亲水,单体亲油,单体总是优先在连续水相中进行均相和胶束成核,因而不易使无机/有机之间达到有效复合.通过静电吸附等作用在无机粒子表面高效稳定地锚固引发剂,进而原位引发单体在无机粒子表面的聚合,被认为是提高无机/有机复合效率的有效途径之一^[1,2].Luna-Xavier 等^[3-5]在 SiO₂ 水分散液中分别加入不同类型的引发剂,发现只有当水相中引发剂分子电性与 SiO₂ 粒子表面电性相反时,两者之间的结合效率才最好,进一步通过原位乳液聚合,才可以得到具有典型“核/壳”结构的复合乳胶粒子.我们^[6-8]在平均粒径为 15 nm 的 SiO₂ 粒子表面静电吸附引发剂 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物(AIBA),通过原位乳液聚合得到了具有“草莓状”结构的复合乳胶粒子,并发现 SiO₂ 粒子表面存在不少的不可抽提聚合物.由此我们认为,吸附引发剂在这个无机/有机复合过程中起着十分重要的作用.这个作用一方面与引发剂在反应体系中的分配,即引发剂在无机粒子表面的吸附效率有关,另一方面还和吸附引发剂的活性有关.只有高引发活性的引发剂高效地存在

于无机粒子表面,才能抵消单体在无机粒子表面低浓度这一不利因素,进而减少单体在连续水相中的均相成核和胶束成核比例.为了更进一步验证以上推断,需要对引发剂热分解行为进行直接的研究.

差示扫描量热法(DSC)是研究引发剂热分解活性的常用方法^[9].通过这一方法,Deking 等^[10,11]研究了以离子交换方式锚固于粘土中引发剂的热分解活性,Predihl^[12]等研究了有机盐类型对多种引发剂热分解行为的影响.但目前对于这类在水相中通过静电吸附方式锚固于无机粒子表面引发剂的活性研究较少.而这些吸附引发剂的引发活性不但影响到原位聚合过程中的反应动力学,更关系着无机粒子表面聚合物的可包裹/接枝程度和最终聚合产物中无机/有机相间的复合效果.

本研究考察了静电吸附于纳米 SiO₂ 粒子表面的 AIBA 热分解活性,及其对乳液聚合动力学和纳米 SiO₂ 粒子表面锚固聚合物量的影响.上述研究对提高无机/有机间的高效复合具有重要意义.

* 2008-05-05 收稿,2008-07-08 修稿.国家自然科学基金(基金号 50803058)、长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0654)、教育部留学回国人员科研启动基金资助项目;** 通讯联系人,E-mail:zlongmingqi@zstu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验原料

纳米 SiO₂ 水分散液(固含量 30 wt%)由浙江宇达化工有限公司提供;甲基丙烯酸甲酯(MMA),减压蒸馏;引发剂 AIBA,美国 Acros Organics 公司;乳化剂壬基酚聚环氧乙烷醚(OP-10)十二烷基硫酸钠(SDS),氨水等均为分析纯。

1.2 原位乳液聚合

在 N₂ 保护的玻璃夹套反应釜中,加入 pH = 10 的纳米 SiO₂ 水分散液和引发剂 AIBA,室温下搅拌达到吸附平衡,再加入非离子型乳化剂 OP-10,升温到 70℃,滴加 MMA 单体,搅拌下进行原位乳液聚合,得到 PMMA/纳米 SiO₂ 复合乳液。聚合基本配方为 SiO₂ 的水分散液 12.0 g, AIBA 0.2 g, MMA 12.0 g, OP-10 0.2 g, SDS 0.05 g, H₂O 75.5 g。

为了与原位乳液聚合作比较,在相同的聚合条件下,进行不存在纳米 SiO₂ 粒子下的普通乳液聚合。

1.3 表征

采用紫外/可见分光光度计(UV751GD,日本岛津公司)测定高速离心后上层清液的紫外吸收率,从而由 AIBA 溶液的标准吸收曲线计算得到 AIBA 浓度。

采用差示扫描量热仪(DSC7,Perkin-Elmer 公司)分析纯 AIBA、非吸附 AIBA 和吸附 AIBA 的热分解特性,氮气气氛,升温速度 10 K/min。

原位乳液聚合过程中抽取聚合产物,经对苯二酚阻聚和真空干燥,重量法计算单体 MMA 的转化率,干燥物经三氯甲烷抽提 24 h 除去可洗脱聚合物,得到锚固有 PMMA 的 SiO₂ 粉末,经元素分析仪(EA111, Thermo Quest 公司)分析测得其中的 C、H 元素含量,再通过以下公式计算得到不同聚合时间下 SiO₂ 粒子表面的锚固率和聚合产物的锚固效率。

$$\text{锚固率} = \frac{\text{锚固上的聚合物}(g)}{\text{加入的 SiO}_2 \text{ 粒子质量}} \times 100\%$$

$$\text{锚固效率} = \frac{\text{锚固上的聚合物}(g)}{\text{反应生成的聚合物}(g)} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 吸附引发剂的活性

分别将加入了不同 AIBA 量的纳米 SiO₂ 粒子水分散液和纯纳米 SiO₂ 粒子水分散液在 15000 r·min⁻¹ 速度下离心 1.0 h,快速取上层清液进行引发剂 AIBA 浓度的测定,计算得到 SiO₂ 粒子表面吸附引发剂的量。取下层沉积物和上层清液进行低温高真空干燥,分别得到表面吸附有引发剂的 SiO₂ 白色粉末和非吸附的引发剂粉末。这些引发剂再与纯引发剂一起进行 DSC 分析,以评价不同类型引发剂的热分解特性。结果如图 1 和图 2 所示。

由图 1 可见,非吸附引发剂与纯引发剂的热分解曲线相近,热分解放热峰集中在 160 ~ 185℃ 之间,峰值温度约为 181℃。由图 2 可见,静电吸附有引发剂的纳米 SiO₂ 在 120 ~ 190℃ 存在放热峰,而纳米 SiO₂ 在 140℃ 以后无明显放热峰。因此认为,吸附有引发剂的纳米 SiO₂ 粉末的放热峰是由吸附引发剂受热分解产生的。纳米 SiO₂ 的存在引

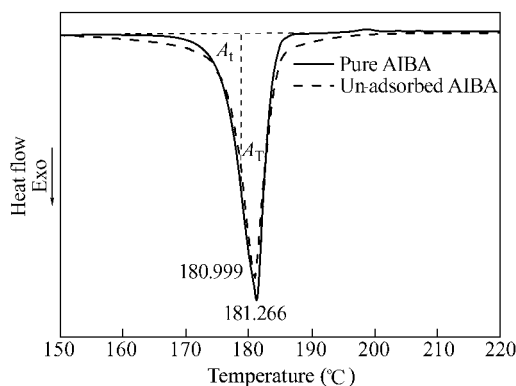


图 1 纯 AIBA 和未吸附 AIBA 的差示扫描量热分析曲线

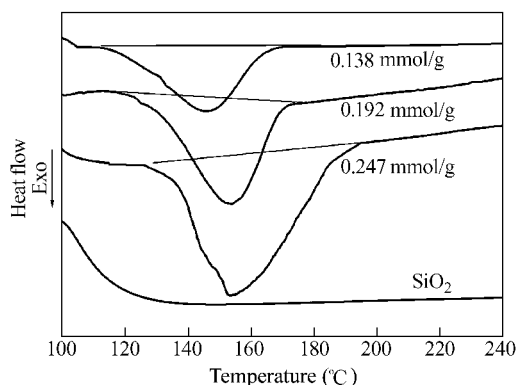
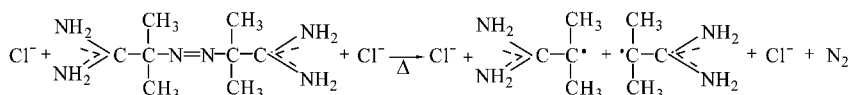


图 2 纯 SiO₂ 和吸附 AIBA 的 SiO₂ 的差示扫描量热分析曲线

起了吸附引发剂起始分解温度的明显下降,并且由图中比较可知,随着纳米 SiO₂ 表面吸附引发剂量的减少,放热峰温度逐渐向低温方向移动,同时温度范围变窄。

引发剂受热分解是一个放热反应,由图 1 可得任一温度时 AIBA 放热量 dH/dt 和所对应的峰面积,则根据式(1)可求得不同温度时的热分解速率常数 k_d ^[10]:

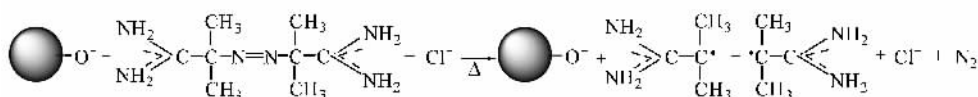


因此,公式(1)中 n 为 1,根据阿累尼乌斯方程式(式 2)和热分解一级反应半衰期计算公式(式 3),可计算得到非吸附态 AIBA 和吸附态 AIBA 热分解活化能 $E_{A,P}$ 和在 70℃ 时的半衰期 $t_{1/2,70}$,计算结果及热分解峰温列于表 1 中。

Table 1 Thermodynamic parameters of pure AIBA, no-adsorbed AIBA and adsorbed AIBA

Sample	Adsorbed amount of AIBA (mmol/g)	Peak temperature (°C)	Temperature range (°C)	$E_{A,P}$ (kJ/mol)	A_d	$t_{1/2,70}$ (h)
Adsorbed AIBA	0.138	145.8	115 ~ 165	124.5	34.8	5.2
	0.193	154	120 ~ 172	135.2	35.6	5.2
	0.247	156.8	125 ~ 190	138.4	36.4	5.6
No-adsorbed AIBA	—	181.0	155 ~ 192	148.5	41.8	12.6
Pure AIBA	—	181.3	160 ~ 185	149.2	42.5	15.8

由表可见,非吸附态引发剂热分解活化能为 148.5 kJ/mol,在 70℃ 的半衰期为 12.6 h,而吸附态引发剂热分解活化能为 124.5 ~ 138.4 kJ/mol,在 70℃ 的半衰期为 5.2 ~ 5.6 h.说明吸附态引发剂比非吸附态引发剂更容易受热分解产生活性种。在 Prediha^[12]的研究中同样发现,受无机吸附体的影响,引发剂分子的空间位阻和离子化程度会发生不同程度的改变,从而最终导致引发剂分解温度和分解焓的降低。因此,我们猜测在本体系



2.2 乳液聚合动力学

纳米 SiO₂ 粒子表面高效稳定地吸附了不同量的 AIBA 引发剂^[6,7],在 pH = 10 的反应体系中进行原位乳液聚合,其转化率曲线见图 3.从中可见,反应速度和最终转化率受引发剂吸附量的影

$$k_d = (dH/dt)(A_T - A_t)^n \quad (1)$$

其中 dH/dt 是任一时刻的反应焓, A_T 是分解峰的总面积, A_t 是此时刻之前的分解峰面积。

引发剂 AIBA 受热分解产生一对自由基,自由基产生速率对引发剂浓度为一级反应^[13],其分解式如下:

$$\ln k_d = \ln A_d - E_{A,P}/RT \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_d} = \frac{0.693}{K_d} \quad (3)$$

同理,可从图 2 求得吸附引发剂在不同温度时的热分解常数。

中,也是受其周围环境(吸附体纳米 SiO₂ 粒子)影响,导致吸附引发剂 AIBA 分子更易受热分解产生活性种。

每一个吸附态 AIBA 分子分解产生两个自由基,一个仍静电吸附在纳米 SiO₂ 粒子表面,另一个从表面脱落(弱碱性水相环境和低引发剂吸附量下,从表面脱落的自由基很有可能再次被带强负电性的 SiO₂ 粒子吸附),同时产生 N₂,反应式如下所示:

响明显,均随着引发剂吸附量增加而增加。当体系中引发剂加入量为 0.20 mmol(相对于 SiO₂ 的质量),即 100 g 体系中存在 0.195 g AIBA 时,反应在 1 h 内即达到 84.4% 的转化率。

保持引发剂与单体用量以及反应条件不变,

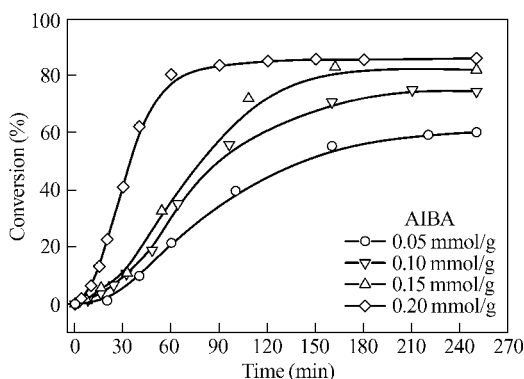


Fig. 3 MMA conversion versus time plots during *in situ* emulsion polymerization at different AIBA concentrations

SiO₂ 3.6 g, MMA 12.0 g, OP-10 0.2 g, SDS 0.05 g, H₂O 85.1 g, T = 70 °C

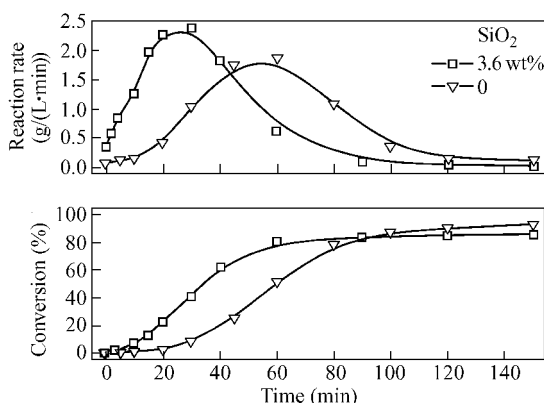


Fig. 4 MMA conversion and reaction rate versus time plots during *in situ* emulsion polymerization and conventional emulsion polymerization
AIBA 0.195 g, MMA 12.0 g, OP-10 0.2 g, SDS 0.05 g, H₂O 85.1 g, T 70 °C

分别进行 SiO₂ 存在下的原位乳液聚合 (SiO₂ 含量 3.6 wt%) 和不存在纳米 SiO₂ 粒子的普通乳液聚合, 其动力学曲线如图 4 所示。从图中可见, 不含 SiO₂ 的普通乳液聚合中, 聚合初期诱导期明显, 恒速期聚合速率较慢, 但最终转化率较高, 在 90% 左右。当 SiO₂ 表面引发剂吸附量为 0.20 mmol/g 时, 原位乳液聚合过程中聚合增速期比较短, 聚合速率明显要比普通乳液聚合要快。上述现象与引发剂活性研究的结果相吻合。

普通乳液聚合过程中, 以胶束成核和均相成核为主, 非吸附引发剂热分解活化能较高, 聚合初期受热分解产生的活性种相对较少, 因此聚合过程中诱导期较明显, 增速期较长, 恒速期聚合速率较低。原位乳液聚合过程中, 除了胶束成核和均相成核二种常规成核机理外, 还存在在无机粒子表

面的原位成核机理, 即单体从单体液滴扩散到连续水相再扩散到无机粒子表面, 并在吸附态引发剂受热分解产生活性种的作用下原位引发单体聚合。

决定聚合速率的主要因素有聚合区域的引发活性种浓度和单体浓度。单体亲油, SiO₂ 粒子亲水, 聚合初期单体向无机粒子表面的扩散富集较为困难, 单体在无机粒子表面的浓度一般认为应该低于连续水相。因此从单体浓度角度考虑, 在聚合初期普通乳液聚合应该具有比原位乳液聚合更高的聚合潜力, 但这与图 4 中的实际情况刚好相反。因此可以推断, 在原位乳液聚合反应初期, 产生了大量的自由基活性种。又因为当加入引发剂量少于 0.23 mmol/g 时, 95% 以上的引发剂高效吸附于无机粒子表面^[7]。因此, 单独从聚合动力学角度出发, 也可以推导出, 吸附态引发剂具有比非吸附态引发剂高得多的活性, 这与引发剂热分解分析结论相同。

2.3 SiO₂ 粒子表面引发聚合

对乳液聚合最终产物分析发现, SiO₂ 粒子表面存在一些牢固结合的聚甲基丙烯酸甲酯链段, 这些链段即使通过聚甲基丙烯酸酯的良溶剂三氯甲烷抽提 24 h, 也不能被有效地剥落下来。这是因为在原位聚合过程中, 大量自由基活性种产生和富集于 SiO₂ 粒子表面, 可能部分发生了向 SiO₂ 粒子表面 (如 Si—OH 等基团) 的自由基转移, 从而实现了 SiO₂ 粒子表面的活化; 另外, 更值得注意的是部分在纳米 SiO₂ 粒子表面附近聚合产生的 PMMA 活性链段也有可能发生与 SiO₂ 粒子表面

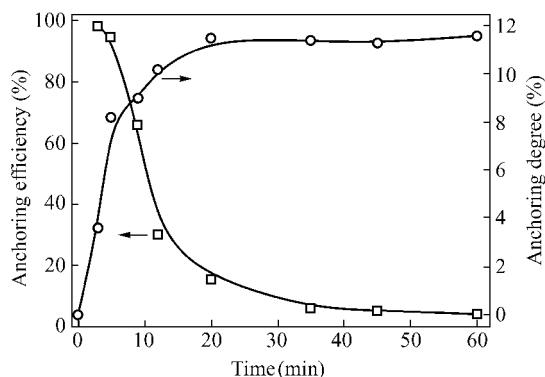


Fig. 5 Anchoring degree and anchoring efficiency of MMA versus time plots during *in situ* emulsion polymerization
SiO₂ 3.6 g, AIBA 0.2 g, MMA 12.0 g, OP-10 0.2 g, SDS 0.05 g, H₂O 84.0 g, T 70 °C

基团的终止反应,从而使聚合物链段和 SiO_2 粒子间产生了类似“化学接枝”的牢固结合^[3,8].

原位乳液聚合过程中的锚固率和锚固效率变化如图 5 所示,从图中可以看出,聚合初期以锚固聚合(原位聚合的一部分)为主,说明 SiO_2 粒子表面是当时主要的聚合场所,特别是在聚合开始的前 5 min,超过 90% 的聚合反应均发生在无机粒子表面.这同样证明吸附态引发剂具有比非吸附态引发剂更高的引发活性.因此,在原位乳液聚合前期,聚合总是优先发生于无机粒子表面,这样可以减弱单体在连续水相中的均相和胶束成核速率,更加有效地促进单体在纳米 SiO_2 粒子表面的锚固和包裹,从而可以更好地实现无机/有机两相间

的高效稳定牢固复合.

3 结论

引发剂 AIBA 可通过静电作用吸附到纳米 SiO_2 粒子表面,引发剂热分解行为和乳液聚合动力学研究发现,相对于纯引发剂和非吸附引发剂, SiO_2 粒子表面的吸附态引发剂更易受热分解产生自由基活性种.因而具有较高活性的吸附态引发剂高效稳定地吸附在 SiO_2 粒子表面,可以使聚合反应总是优先发生于纳米 SiO_2 粒子表面,从而可更好地促进单体在纳米 SiO_2 粒子表面的锚固,并有效提高无机/有机相间的复合程度.

REFERENCES

- 1 Inoubli R, Dagréou S, Khoukh A, Roby F, Peyrelasse S, Billon L. *Polymer* 2005, 46: 2486 ~ 2496
- 2 Liu Xiaoxuan(刘晓暄), Bai Yingkun(白迎坤), Jing Yann(荆燕妮), Wang Hongbo(王洪波), Chen Bing(陈兵), Wu Guangguo(吴光国). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2007 (11): 1057 ~ 1063
- 3 Luna-Xavier J L, Bourgeat-Lami E, Guyot A. *Colloid Polym Sci* 2001, 279: 947 ~ 958
- 4 Luna-Xavier J L, Guyot A, Bourgeat-Lami E. *J Colloid Interface Sci* 2002, 250: 82 ~ 92
- 5 Luna-Xavier J L, Guyot A, Bourgeat-Lami E. *Polym Int* 2004, 53: 609 ~ 617
- 6 Qi Dongming(戚栋明), Bao Yongzhong(包永忠), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixu(翁志学). *J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学学报)* 2006 (2): 245 ~ 249
- 7 Qi D M, Bao Y Z, Weng Z X, Huang Z M. *J Appl Polym Sci* 2006, 99: 3425 ~ 3432
- 8 Qi D M, Bao Y Z, Weng Z X, Huang Z M. *Colloid Polym Sci* 2008, 284: 233 ~ 241
- 9 Turcsányi B. *Polymer Bull* 1993, 30(3): 297 ~ 303
- 10 Dekking H G. *J Appl Polym Sci* 1965, 9(5): 1641 ~ 1651
- 11 Dekking H G. *J Appl Polym Sci* 1967, 11(1): 23 ~ 36
- 12 Prediha A, Malavašič B, Vizovišik I. *Thermochim Acta* 1988, 134: 237 ~ 241
- 13 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). *Polymer Emulsion Synthesis, Property and Application(聚合物乳液合成原理性能及应用)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 218 ~ 221

STUDY ON THE ACTIVITY OF ADSORBED INITIATOR ON NANOSILICA PARTICLES SURFACE

QI Dongming^{1,3}, LÜ Nana¹, WU Minghua¹, SHENG Weichen², BAO Yongzhong³

(¹ Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of China Educational Ministry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

(² School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

(³ State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract 2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (AIBA) initiator can be efficiently and stably adsorbed onto nanometer silica particles *via* electrostatic adsorption, and then it can initiate the *in situ* polymerization of acrylate monomer onto/from the silica particles surface. In order to investigate the activity of adsorbed initiator and the action of adsorbed initiator in the *in situ* polymerization, the thermal decomposition behaviors of pure AIBA, no-adsorbed AIBA and adsorbed AIBA were studied by differential scanning calorimetry (DSC), and the polymerization kinetics of methyl methacrylate (MMA) in *in situ* emulsion polymerization and in conventional emulsion polymerization was compared by gravimetric method. It was found the thermal decomposition energy of no-adsorbed AIBA and adsorbed AIBA was 148.5 kJ/mol and 124.5 kJ/mol, and their half-life time at 70°C were 12.6 h and 5.2 h, respectively. All of them implied that the adsorbed AIBA was of higher activity, which finally brought the weakening of the induction period and the improvement of polymerization rate in *in situ* emulsion polymerization. The anchoring degree and anchoring efficiency of PMMA onto nanosilica particles during *in situ* emulsion polymerization were further studied by extraction treatment and elemental analysis. It was found that the anchoring of PMMA onto/from silica particles was the dominant means in the early stage. Thus, it is the adsorbed AIBA that facilitate the initiation of polymerization on silica surface, which would improve the anchoring of polymer onto/from silica particles and subsequently the composite degree between silica particles and polymer remarkably.

Keywords Electrostatic adsorption, Nanosilica particle, *in situ* Emulsion polymerization, Initiator activity