

由铜-胺氧化还原引发反应一步法简便制备 TiO_2 表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯纳米杂化粒子*

吴 蓉¹ 翟光群^{1, 2**}

(¹常州大学材料科学与工程系 常州 213164) (²常州一品堂化学有限公司 常州 213166)

摘 要 提出并验证了一种通过普通自由基聚合在纳米 TiO_2 表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯的简单方法. 通过在纳米 TiO_2 粒子表面引入伯胺分子层(纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子), 利用 Cu^{2+} -胺氧化还原体系实现了 CuSO_4 催化纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子表面引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)的自由基接枝聚合, 从而一步得到表面固定有聚甲基丙烯酸甲酯链的纳米 TiO_2 杂化粒子(纳米 $\text{TiO}_2\text{-PMMA}$ 杂化粒子). 红外光谱、热失重分析与电镜的结果都表明 PMMA 已经被接枝到纳米 TiO_2 粒子表面, 且接枝率随着聚合时间的延长而逐渐增大, PMMA 链的引入有助于降低纳米 TiO_2 粒子微球的团聚程度、增强与有机溶剂分子的范德华力, 从而提高分散稳定性. 反应溶液中没有游离均聚物形成.

关键词 TiO_2 , 甲基丙烯酸甲酯, 纳米杂化粒子, 铜胺氧化还原引发, 表面引发自由基聚合

纳米 TiO_2 不仅具有纳米材料特有的表面效应、尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应, 还有独特的颜色效应、光催化作用、屏蔽紫外线等功能, 因此在涂料、汽车工业、化妆品和废水处理等领域有很好的应用背景^[1]. 但是由于纳米粒子比表面积较大, 且与聚烯烃等聚合物极性相差较大, 因此分散在有机介质中会发生严重的团聚现象, 显著地降低了复合材料体系的稳定性和使用性能. 为了克服以上不足, 纳米 TiO_2 粒子在使用前均需进行表面处理. 在常见的硬脂酸包覆或者聚合物包覆之外, 近年来, 随着聚合技术的发展, 人们开始通过表面接枝来改性纳米 TiO_2 粒子表面. 由于表面的聚合物链和连续相中的树脂等有机物有一定相容性, 表面接枝有聚合物链的纳米 TiO_2 杂化粒子可在树脂连续相中较长时间的稳定分散.

人们提出了多种方法在纳米 TiO_2 粒子表面通过化学键接枝上聚合物链、制备纳米 TiO_2 杂化粒子. 罗运军等^[2]与熊磊等^[3]利用表面固定有胺基或醇羟基的纳米 TiO_2 粒子同 AB_x 型单体缩合共聚合得到了表面固定有超支化聚合物的纳米 TiO_2 杂化粒子. 张蕾等^[4, 5]先在 TiO_2 表面通过溶胶-凝胶过程固定带有可聚合双键单分子层, 然后外加偶氮二异丁腈(AIBN)和甲基丙烯酸丁酯

(BMA), 发生接枝共聚合, 从而得到表面接枝有 PBMA 链的 TiO_2 粒子. 此方法也被用于制备表面接枝有聚苯乙烯(PS)^[6, 7]、聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAm)^[8]、PMMA^[9]和聚(乙烯基苄基氯)^[10]的纳米 TiO_2 粒子. 冉蓉等^[11]用质子酸催化 TiO_2 表面羟基引发甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的环氧乙烷基团阳离子开环, 从而将甲基丙烯酸酯固定在纳米 TiO_2 表面, 然后外加 AIBN 和 MMA, 通过表面接枝自由基聚合得到表面固定有 PMMA 的纳米 TiO_2 粒子. 王俊杰等^[12]通过溶胶-凝胶过程在纳米 TiO_2 粒子表面固定环氧乙烷单分子层, 再通过酯化反应引入偶氮单分子层, 后者在受热时均裂成自由基引发 MMA 的自由基聚合, 其中固定于纳米 TiO_2 粒子表面的自由基引发聚合后形成接枝 PMMA 链. 类似方法也被用于纳米 TiO_2 粒子表面引发形成接枝 PSt^[7] 和 PMMA^[13]. 在以上方法中, 由于聚合反应不仅发生于 TiO_2 表面, 也发生于单体本体或溶液中, 因此形成游离聚合物, 需要反复抽提才能除去, 额外增加工艺步骤和成本, 不利于大规模高效率的低成本生产.

为了避免产生游离聚合物, 人们也提出了几种聚合只发生于纳米 TiO_2 表面的方法. 祖小涛

* 2012-07-02 收稿, 2012-09-26 修稿; 常州市应用基础研究计划(项目号 CJ20115008)资助项目.

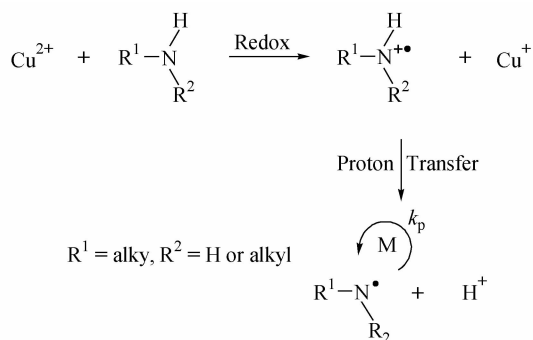
** 通讯联系人, E-mail: zhai_gq@em. jpu. edu. cn

等^[14,15]通过电子束对纳米 TiO_2 晶体表面辐射后产生自由基,引发 MMA 的自由基聚合,从而得到表面接枝有 PMMA 链的纳米 TiO_2 粒子. 也有人发现,含有少量 CuO 的纳米 TiO_2 粒子可直接在表面催化/引发 MMA 的自由基聚合,得到纳米杂化粒子^[16]. Liu 等^[17]则首先在 TiO_2 粒子表面固定伯胺单分子层,然后在强碱性溶液中以超价态过渡金属盐(如 Cu^{3+} , Ag^{2+} 和 Ni^{4+} 等)^[18]为氧化剂,将胺类氧化成氮自由基,引发丙烯酸甲酯(MA)的自由基聚合,从而得到表面固定有 PMA 的纳米 TiO_2 杂化粒子. 以上两种方法中自由基只产生于纳米 TiO_2 粒子表面,因此避免了游离聚合物的产生;但是实验条件较苛刻,适应面较小. 通过酯化/酰胺化等可在纳米 TiO_2 粒子表面固定 α -卤代酰氧单分子层,后者可在通过单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)^[19]或原子转移自由基聚合(ATRP)^[13,20-22]得到表面固定有 PMMA^[13,21]、PNIPAm^[19]、聚磷酸胆碱^[20]或 PS^[22]的纳米 TiO_2 杂化粒子. 此方法中活性中心只产生于 TiO_2 粒子表面,没有游离聚合物形成,得到的纳米 TiO_2 杂化粒子表面聚合物厚度可控,接枝率高;但是反应体系需要充分除氧,而且 ATRP 体系所用催化剂浓度较高,造成产物有一定颜色.

由于前述方法的各自不足,我们认为通过表面引发自由基聚合在纳米 TiO_2 粒子表面固定聚合物链的理想方法应具备以下特征:(1)在纳米 TiO_2 粒子表面固定小分子官能团时应能一步完成;(2)单体只同纳米 TiO_2 粒子表面的某些基团反应,因此聚合物链只能形成于纳米 TiO_2 粒子表面,而游离于溶液中的单体之间不反应,且溶液中不产生活性中心,因此不用抽提脱除游离均聚物;(3)反应条件温和,无需反复除氧、且催化剂用量与残余浓度不大,以便可能的大规模工业化生产.

在过去几年中,我们通过系列工作证明,某些高价态过渡金属阳离子盐类,如 CuSO_4 等,可与胺类构成氧化还原体系,引发某些缺电子类乙烯基单体(如丙烯酸酯、丙烯酰胺等)的聚合^[23-26]. 该体系的优点是高价态过渡金属离子,如 Cu^{2+} , 只能被还原为低氧化态过渡金属离子,不形成具有引发能力的自由基,高价态过渡金属离子-还原剂体系中只有还原剂被氧化形成的一种自由基活性种. Menon 等^[27]曾以 Cu^{2+} -胍组成氧化还原引发体系引发了 MMA 的聚合反应,并认为 Cu^{2+} 将胍氧化成以氮原子为中心的胍阳离子自由基从

而引发聚合. 丘坤元提出伯胺或仲胺首先被氧化成相应的铵阳离子自由基,然后通过质子转移过程形成具有引发能力的胺自由基和 H^+ 离子,伯胺或仲胺其与 Cu^{2+} 氧化还原引发机理如示意图 1 所示^[28].



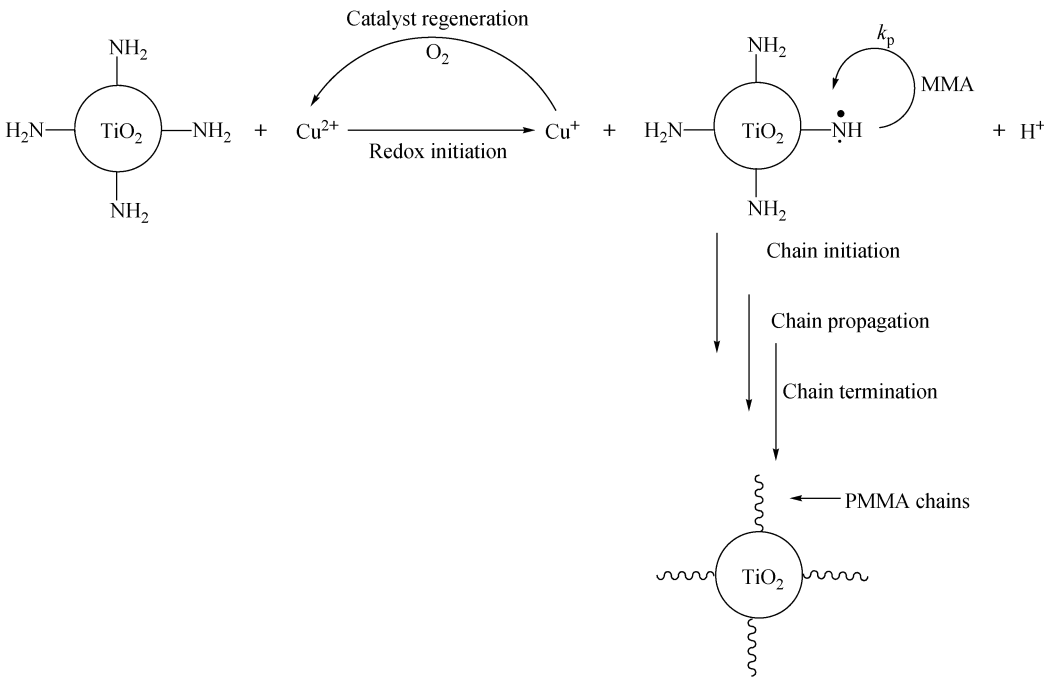
Scheme 1 Cu^{2+} -amine redox-initiated radical polymerization

结合以上考虑,我们认为如果在纳米 TiO_2 粒子表面固定一层胺类单分子层,选择 CuSO_4 为氧化剂,由 Cu^{2+} -胺构成氧化还原体系引发某些单体的自由基接枝聚合,由于 Cu^{2+} 本身不产生自由基,自由基只来自被束缚于纳米 TiO_2 粒子表面的胺分子层,因此聚合只发生于纳米 TiO_2 粒子表面,而无游离于溶液中的均聚物产生,因此可望在较温和条件下通过常见廉价原料制备得到表面固定有相应聚合物链的纳米 TiO_2 杂化粒子,且无需抽提等即可获得目标产物. 在本文中,我们报道了以市售表面固定有伯胺分子层的纳米 TiO_2 粒子(记为纳米 TiO_2 - NH_2 粒子)为前驱体,在二甲基亚砜(DMSO)中以少量 CuSO_4 催化表面引发 MMA 的自由基聚合,得到表面固定有 PMMA 链的纳米 TiO_2 杂化复合粒子(记为纳米 TiO_2 -PMMA 粒子). 该方法的原理如示意图 2 所示. 同文献报道相比,我们提出的方法原料简单、对聚合要求温和,无需抽提可直接得到目标产物,有一定的普适性和应用前景.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

MMA, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 用 5% 左右的 NaOH 水溶液充分洗涤至下层无色除去里面的阻聚剂, 用蒸馏水洗至中性, 用无水 Na_2SO_4 干燥 24 h 后, 减压蒸馏后放至冰箱冷藏存储备用; 纳米 TiO_2 - NH_2 粒子, 安徽宣城晶瑞新材料有限公司, 工业级, 直接使用. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分



Scheme 2 Preparation of TiO₂-PMMA hybrid nanoparticles *via* Cu²⁺-catalyzed redox-initiated radical polymerization of MMA from TiO₂-NH₂ nanoparticle surface

析级,上海振欣试剂厂,直接使用;DMSO,分析级,江苏强盛化工有限公司,直接使用.

1.2 CuSO₄催化 TiO₂-NH₂表面引发 MMA 的自由基接枝聚合

将 0.005 g 的 CuSO₄·5H₂O 晶体在三口烧瓶中以微量水溶解后依次加入 10.0 g 溶剂 DMSO、2.0 g 单体 MMA 和 2.0 g 纳米 TiO₂-NH₂ 粉末.待体系均匀后放入 90℃ 温度的油浴中加热,反应一段时间后取出,以工业乙醇洗去溶剂和未反应单体,在 LD5-2A 型低速台式离心机离心后收集得到改性 TiO₂ 粉末,于 65℃ 鼓风烘箱中烘干.分别测试聚合物接枝量、表面接枝聚合物特征基团以及改性前后颗粒形态的变化.

1.3 CuSO₄-乙二胺氧化还原引发 MMA 的溶液自由基聚合

将 0.005 g 的 CuSO₄·5H₂O 晶体在三口烧瓶中以微量水溶解后依次加入 5.0 g 溶剂 DMSO、5.0 g 单体 MMA 和 0.01 g 还原剂乙二胺,混合均匀后在温和搅拌下放入 90℃ 温度的油浴中加热 24 h,冷却后将反应液滴入大量工业乙醇中,以洗去溶剂和未反应单体,并收集所得胶状物,于 65℃ 鼓风烘箱中烘干,即得均聚物 PMMA.

1.4 测试与表征

纳米 TiO₂ 粒子样品的晶体结构通过 X-射线

衍射法 (XRD) 测定.将样品磨成粉末,在日本理学公司 (Rigaku) D/Max2500PC 型 X-射线衍射仪上进行 XRD 测试,测试条件为石墨单色器,铜靶 (Cu/Kα) 辐射,波长为 0.154 nm,管压 40 kV,管流 100 mA,步进扫描,步长为 0.02°,扫描速度 10 (°)/min,扫描范围 5° ~ 90°,室温下测试.纳米 TiO₂ 粒子样品的热稳定性分析 (TGA) 是在美国 TA 公司 SDT Q600 热分析仪中进行,N₂ 气氛,流速 150 mL/min,温度范围室温至 650℃,升温速率 10 K/min.纳米 TiO₂ 粒子样品的红外吸收光谱是在美国 Thermo Scientific 公司 Nicolet Avatar 370 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 上进行的.少量样品与 KBr 碎晶研磨压片后在 400 ~ 4000 cm⁻¹ 内扫描次数 16 次.

纳米 TiO₂ 粒子样品的微观形态在扬州大学测试中心分别通过扫描电子显微镜技术 (SEM) 和透射电子显微镜技术 (TEM) 观察.其中 SEM 是在日本日立公司 (Hitachi) S-4800 II FESEM 场发射扫描电子显微镜上进行,将纳米 TiO₂ 粒子样品用导电胶带粘在样品台上,经过约 10 min 的喷金处理之后,在扫描电子显微镜下观察样品的表面形貌,加速电压 15 kV;TEM 是在配备了美国 GATAN 832 CCD 相机的荷兰 Philips 电子公司 Tecnai 12 型透射电子显微镜上进行,加速电压为

120 kV. 样品用无水乙醇超声分散,取少量分散后的样品滴在铜网上,待乙醇挥发后,在透射电子显微镜下观察样品中粒子的形貌和粒度. 粒子在不同介质中的粒径分布测定于英国 Malvern 公司 ZEN3600 型纳米激光粒度分析仪上进行,采用 4 mW He-Ne 高性能激光器,波长为 633 nm. 将样品分散于不同介质后,超声分散,然后于室温下测试.

PMMA 的相对分子量与分子量分布采用凝胶渗透色谱(GPC)测定,GPC 装置包括 Waters 1515 型高压液相色谱泵、2414 RI 检测器、717 型自动进样器、Styrag HR 4e、HR 1、HR 0.5 色谱柱、Breeze 工作站,柱温 35℃,流动相为 THF、流速 1 mL/min,以单分散 PS 为标样进行校准.

2 结果与讨论

常见的 TiO_2 凝聚态结构包括锐钛型晶体和金红石型晶体. 图 1 显示了本实验所用 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 的 XRD 图案,可知其主要成分为锐钛型 TiO_2 晶体^[20],另含有少量金红石型 TiO_2 晶体杂质. 为了尝试直接以 CuSO_4 催化纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子表面引发自由基接枝聚合,考虑到催化剂的溶解性,我们首先在水溶液中以丙烯酰胺(AAm)、*N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAAm)、丙烯酸钠(NaAAc)等水溶性单体进行了实验. 但是出乎意料,该过程在水溶液中反应速率较慢、接枝率很低. 比如在 90℃ 下催化纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子表面引发 AAm 或 DMAAm 的自由基接枝聚合,反应 12 h 接枝率不超过 6%. 水溶液中无法顺利进行表面引发自由基接枝聚合应主要归因于 CuSO_4 在水中的催化能力较差. Takemoto 以 CuCl_2 分别和胺^[28~31]构成的引发体系引发了丙烯腈与甲基丙烯酸甲酯的聚合,以电子自旋共振、紫外可见光吸收波谱、自旋捕捉等证明了引发过程中 Cu^{2+} 被还原成 Cu^+ . Takemoto 观察到等摩尔的 CuCl_2 和胺不能引发聚合,必须加入显著过量的胺才能有效引发聚合. 因此 Takemoto 推测 CuCl_2 先与胺形成复合物,复合物再与剩余胺构成引发体系,引发聚合反应^[32]. 我们在前期工作中也注意到以下现象:百万分之一级浓度的 CuSO_4 在水溶液中可催化甲基丙烯酸 2-(*N,N*-二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)的自引发自由基聚合^[26],但却无法催化 DMAEMA 与 AAm 的共聚. 由此可知,由于体系中未加入过量的游离

胺等络合剂, CuSO_4 与水形成的络合物氧化能力较低,因此在水溶液中通过 Cu^{2+} -胺氧化还原反应在纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子表面引发聚合的能力较弱. 因此,为了能形成具有更高氧化性的 CuSO_4 络合物,应选择具有更高络合能力的强极性溶剂. 考虑到 MMA 和 PMMA 的溶解性,我们选择 DMSO 为溶剂进行 MMA 的平行实验.

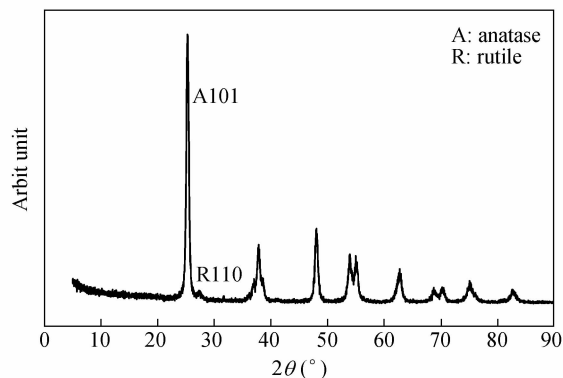


Fig. 1 XRD pattern of $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ nanoparticles

图 2 显示了纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子和不同反应时间所得纳米 $\text{TiO}_2\text{-PMMA}$ 杂化粒子的 FTIR 光谱图. 对比纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子,反应 7 h 后所得纳米 $\text{TiO}_2\text{-PMMA}$ 杂化粒子不仅在 2940 ~ 2990 cm^{-1} 出现主链饱和 $\text{-CH}_2\text{-}$ 的伸缩振动特征峰,且在 1729 cm^{-1} 处出现了明显的酯键羰基 C=O 的伸缩振动峰,表明 PMMA 链已经成功地接枝于纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子表面. 反应 16 h 后所得纳米 $\text{TiO}_2\text{-PMMA}$ 杂化粒子的两处特征峰都进一步增强,显示 PMMA 链的接枝量随聚合反应时间延长而逐渐增多.

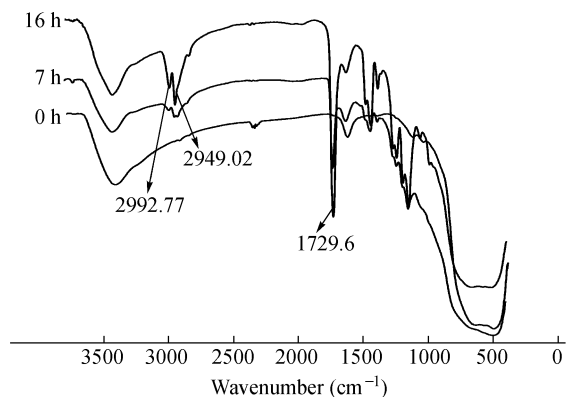


Fig. 2 FTIR spectra of the $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ nanoparticles and the $\text{TiO}_2\text{-PMMA}$ hybrid nanoparticles of different reaction time

图 3(b) 显示了 CuSO_4 催化纳米 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ 粒

子表面引发自由基接枝聚合中纳米 TiO₂-PMMA 杂化粒子的接枝率随着反应时间的变化,其中接枝率按照下式计算:

$$\text{Grafting yield} = \frac{W_{200} - W_{600}}{W_{600}} \times 100\% \quad (1)$$

图 3(b)的结果表明,聚合反应时间为 7 h 时

所得纳米 TiO₂ 粒子(记为 TiO₂-PMMA₇,下同),接枝率约为 10.6%;延长反应时间则接枝率明显上升,当聚合反应时间分别为 11 h 和 16 h 时,接枝率分别达到 29.7% 和 38.8%,之后随着聚合反应时间的延长,接枝率继续缓慢上升,当反应时间达到 24 h 时,接枝率可达 53.9%.

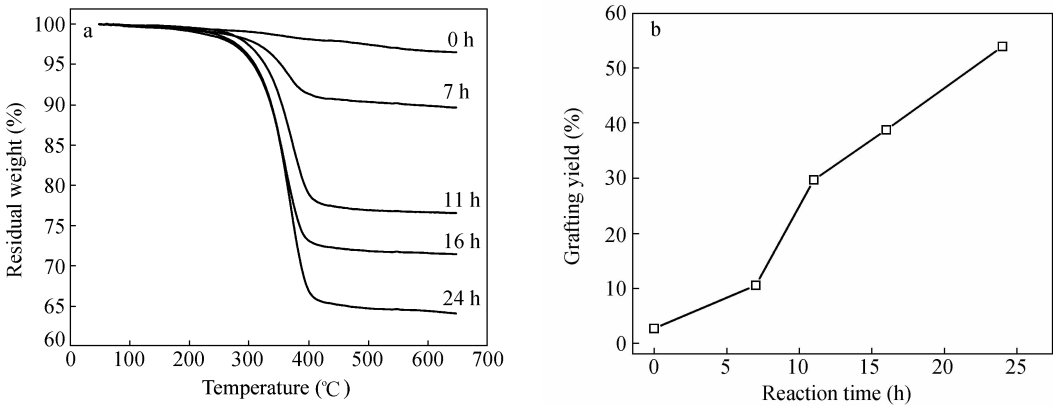


Fig. 3 (a) TGA curves of the TiO₂-NH₂ nanoparticles and the TiO₂-PMMA hybrid nanoparticles of different reaction time; (b) Reaction time-grafting yield curve of the TiO₂-PMMA hybrid nanoparticles prepared hybrid nanoparticles *via* the Cu²⁺-catalyzed redox-initiated radical polymerization of MMA from the TiO₂-NH₂ nanoparticle surface

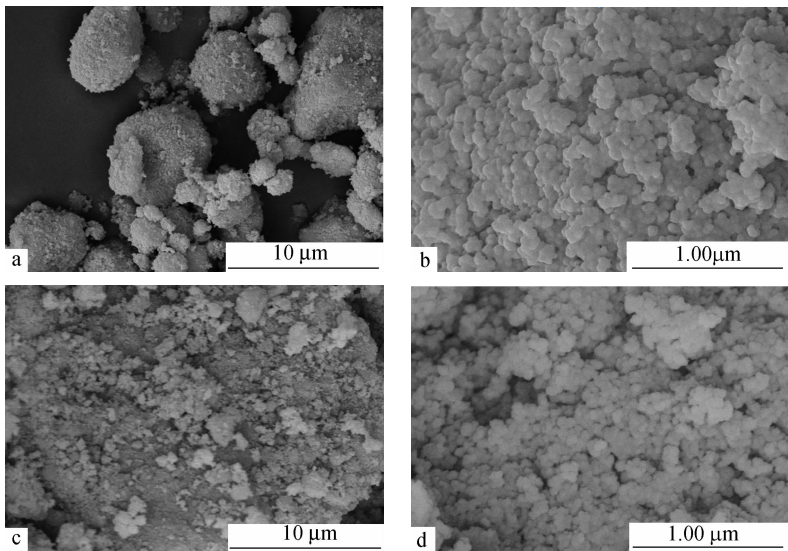


Fig. 4 SEM images of TiO₂-NH₂ nanoparticles (a, b) and TiO₂-PMMA₁₁ hybrid nanoparticles (c, d)

在以上普通自由基接枝聚合中,初级自由基—NH·或增长自由基 PMMA·向 MMA 单体分子或者 DMSO 溶剂分子的链转移反应也可能形成游离 PMMA 聚合物链,但是不仅 PMMA·的链转移常数显著地低于常见单体的增长自由基^[33],各种自由基向 MMA 单体分子的链转移常数也小于常见单体,而各种自由基向 DMSO 溶剂分子的链转移常数一般约为 10⁻⁶^[34].可见,由自由基

—NH·或增长自由基 PMMA·向 MMA 单体分子或者 DMSO 溶剂分子的链转移反应是可以忽略的.为了验证没有游离聚合物形成,我们进行了以下参照实验:(1)将以上反应混合物静置一段时间离心分离后取上层清液,沉淀入工业酒精中,没有聚合物析出;(2)将含有少量 CuSO₄ 的 MMA/DMSO 混合溶液直接加热 24 h 后倒入工业酒精中,没有聚合物析出.由此我们可以认为,在以上

纳米 TiO_2 -PMMA 杂化粒子中含有的 PMMA 主要为通过共价键固定在纳米 TiO_2 粒子表面的接枝聚合物链,而累计形成的游离聚合物链含量可以忽略. 由于 PMMA 链通过稳定地通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{C}$ 等共价键固定于纳米 TiO_2 粒子表面,难以通过水解等方式将其剥离,因此无法直接地准确测定接枝 PMMA 链的分子量. 因此,我们进行了以 CuSO_4 -乙二胺为氧化还原体系在类似条件下引发 MMA 于 DMSO 中的自由基聚合,所得 PMMA 经 GPC 测得的相对数均分子量和分子量分布分别为 47400 和 2.78. 由于乙二胺为多官能度引发剂,因此所得 PMMA 的分子量分布较单官能度引发剂(如 AIBN)引发所得产物更宽.

图 4 对比了纳米 TiO_2 - NH_2 粒子和纳米 TiO_2 -PMMA₁₁ 杂化粒子的 SEM 结果. 图 4(a) 和 4(b) 分别是纳米 TiO_2 - NH_2 粒子和纳米 TiO_2 -PMMA₁₁ 杂化粒子的 SEM 图,放大倍数为 5000 倍. 从中可以看出,纳米 TiO_2 - NH_2 粒子颗粒普遍团聚成粒径达数微米的大颗粒,这是纳米 TiO_2 颗粒高度团聚的结果;而纳米 TiO_2 -PMMA₁₁ 杂化粒子的团聚程度有所下降,说明表面接枝 PMMA 链有助于改善纳米粒子 TiO_2 的团聚程度. 图 4(c) 和 4(d) 则为分别是纳米 TiO_2 - NH_2 粒子和纳米 TiO_2 -PMMA₁₁ 杂化粒子的 SEM 图,放大倍数为 50000 倍. 图中显示的应为粒子自身形状,而非聚集体. 对比两图可见,由于接枝量不高,且 PMMA 密度小于 TiO_2 本体,因此两者粒子本身形态差别不明显.

纳米 TiO_2 粒子微球的形态则通过 TEM 来观察,图 5 对比了纳米 TiO_2 - NH_2 粒子和纳米 TiO_2 -PMMA₁₁ 杂化粒子的 TEM 结果,放大倍数为 97000 倍. 在接枝聚合前后,纳米 TiO_2 粒子自身粒径均约为 20 ~ 40 nm,从 TEM 观察到的结果来看,接枝聚合前后纳米 TiO_2 粒子自身形态变化不大. 因此,我们随后则在不同液体介质中对比了接枝聚合前后纳米 TiO_2 粒子的不同性质.

图 6 比较了 TiO_2 - NH_2 纳米粒子与 TiO_2 -PMMA₁₁ 纳米杂化粒子在不同介质中的粒径分布. 由图可见,由于表面为胺基分子层, TiO_2 - NH_2 纳米粒子在水中的团聚体粒径约为 60 ~ 200 nm;而 TiO_2 -PMMA₁₁ 纳米杂化粒子,由于表面有大量 PMMA 分子链,亲水性大幅度下降,因此在水中形成的聚集体粒径约为 260 ~ 400 nm,显著地大于 TiO_2 - NH_2 纳米粒子在类似条件下形成的聚集体尺寸. 显然改变介质可调节 TiO_2 -PMMA₁₁ 纳米杂化

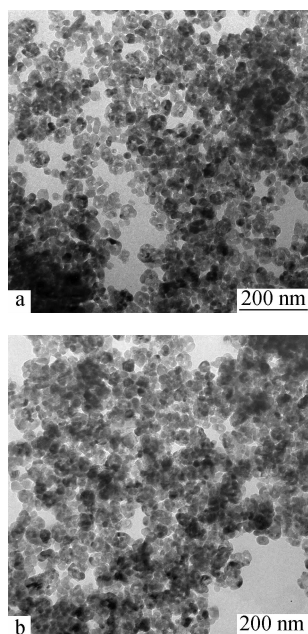


Fig. 5 TEM images of (a) the TiO_2 - NH_2 nanoparticles and (b) the TiO_2 -PMMA₁₁ hybrid nanoparticles

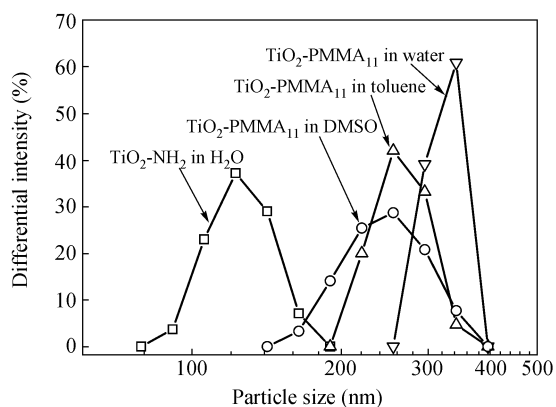


Fig. 6 Particle size distribution of the TiO_2 - NH_2 nanoparticles and the TiO_2 -PMMA₁₁ hybrid nanoparticles in different media

粒子聚集体的尺寸. 图 6 还显示, TiO_2 -PMMA₁₁ 纳米杂化粒子在甲苯与 DMSO 中形成的聚集体均小于在水中,这显然是由于杂化粒子表面的 PMMA 层与甲苯或 DMSO 的结合力更强. 表 1 比较了 TiO_2 - NH_2 纳米粒子与 TiO_2 -PMMA₁₁ 纳米杂化粒子在不同介质中所得的平均粒径,对于 TiO_2 -PMMA₁₁ 纳米杂化粒子,当分散介质为 DMSO 时,其聚集体粒径不仅显著地小于在水或甲苯中的尺寸,还小于 TiO_2 - NH_2 纳米粒子在水中的粒径.

随后我们在水/甲苯混合物中加入少量纳米 TiO_2 - NH_2 粒子和纳米 TiO_2 -PMMA₁₁ 杂化粒子,如图 7 所示. 由于表面为有一定亲水性的胺基,纳米 TiO_2 - NH_2 粒子只进入水层,但由于无法稳定分散,

Table 1 Size distributions of TiO₂-NH₂ and TiO₂-PMMA₁₁ nanoparticles

Sample	Size distribution		
	Medium	Z-average diameter (nm)	PDI
TiO ₂ -NH ₂	Water	565.1	0.591
	Water	1355.0	0.872
TiO ₂ -PMMA ₁₁	Toluene	781.9	0.504
	DMSO	436.3	0.632

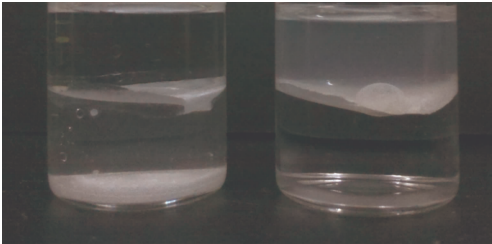


Fig. 7 The image of mixtures of the TiO₂-NH₂ (left) and the TiO₂-PMMA₁₁ hybrid nanoparticles (right) dispersing in toluene/water suspension

纳米 TiO₂-NH₂ 粒子主要沉淀于底部. 而对于纳米 TiO₂-PMMA₁₁ 杂化粒子, 由于表面固定了 PMMA 层, 疏水性更强, 因此完全进入甲苯层, 并在甲苯中呈现出一定的稳定分散.

3 结论

通过在纳米 TiO₂ 粒子表面引入伯胺分子层, 我们利用基于 Cu²⁺-胺类的氧化还原引发体系在 DMSO 中实现了以百万分之一级 CuSO₄ 催化纳米 TiO₂-NH₂ 粒子表面引发 MMA 的自由基接枝聚合, 从而一步得到纳米 TiO₂-PMMA 杂化复合粒子的简单方法. 由于反应溶液中没有游离自由基产生, 无需抽提等步骤以除去游离均聚物, 此方法为简单制备纳米 TiO₂ 杂化复合粒子提供了一种有一定普适性和适用性的方法.

REFERENCES

1 Chen X B, Mao S S. Chem Rev, 2007, 107: 2891 ~ 2959

2 Luo Yunjun(罗运军), Zhao Hui(赵辉). CN Patent ZL. 200410042527. 7. 2004-05-21

3 Xiong Lei(熊磊), Ma Hongyi(马宏毅), Wang Rumin(王汝敏), Liang Hongbo(梁红波), Guan Jing(管静). J Mater Eng(材料工程), 2010, (3): 34 ~ 37

4 Zhang Lei(张蕾), Zhao Zhongyuan(赵中原), Liu Na(刘娜), Zhang Guolin(张国林), Wu Qiuhua(吴秋华), Guan Hongyu(关宏宇), Jin Yanli(金燕利). Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程), 2010, 26: 33 ~ 35

5 Zhang Lei(张蕾), Zhao Zhongyuan(赵中原), Jin Yanli(金燕利), Li Yi(李绮). Chinese J Appl Chem(应用化学), 2009, 26: 547 ~ 550

6 Xu Lixin(徐立新), Li Weili(李为立), Yang Mujie(杨慕杰). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2007, 65: 1917 ~ 1921

7 Lowes B J, Bohrer A G, Tran T, Shipp D A. Polym Bull, 2009, 62: 281 ~ 289

8 Jiang Yu(姜宇), Liu Shouxin(刘守信), Fang Yu(房喻), Wang Yijuan(王忆娟), Chen Fenqiang(陈奋强), Zhang Chaoyang(张朝阳). Acta Chim Sinica(化学学报), 2007, 65: 2437 ~ 2442

9 Ngo V G, Bressy C, Leroux C, Margaillan A. Polymer, 2009, 50: 3095 ~ 3102.

10 Jaymand M. Polymer, 2011, 52: 4760 ~ 4769

11 Hu Wei(胡伟); REN Guanjie(任冠杰); Zhang Jianling(张见玲); Guo Xuyan(郭徐燕), Liu Guiting(刘桂廷), Ran Rong(冉蓉). Modern Chem Industry(现代化工), 2011, 31: 41 ~ 43

12 Wang Junjie(王俊杰), Cui Jing(崔晶), Zhuang Yi(庄毅), Zhang Yumei(张玉梅), Wang Biao(王彪), Wang Huaping(王华平). J Function Polym(功能高分子学报), 2005, 18: 279 ~ 284

13 Raghuraman G K, Ruhe J, Dhamodharan R. J Nanoparticle Res, 2008, 10: 415 ~ 427

14 Zu Xiaotao(祖小涛), Xiang Xia(向霞). CN Patent 200510022431. 9. 2005-12-29

15 Zu Xiaotao(祖小涛), Xiang Xia(向霞). CN Patent 03135792. X. 2003-09-09

16 Solyman S M, Hassan S A, Sadek S A, Abdel-Samad H S. Int J Polym Mater, 2010, 59: 475 ~ 487

17 Deng K L, Ren X B, Jiao Y S, Tian H, Zhang P F, Zhong H B, Liu Y H. Iran Polym J, 2010, 19: 17 ~ 25

18 Chen Xiaobo(陈肖博), Wu Rong(吴蓉), Zhai Guangqun(翟光群), Jiang Bibiao(蒋必彪). Chinese Polym Bull(高分子通报), 2011, (6): 74 ~ 82

19 Tang D Y, Gong Z L, Han S, Cui W W, Guo Y D, Lin X L, Chen Y. CN Patent 201110169235. X. 2011-06-22

20 Zhao Y C, Tu Q F, Wang J, Huang Q J, Huang N. Appl Surf Sci, 2010, 257: 1596 ~ 1601

21 Fan X W, Lin L J, Messersmith P B. Composites Sci Technol, 2006, 66: 1195 ~ 1201

22 Wang W P, Cao H M, Zhu G J, Wang P. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48: 1782 ~ 1790

- 23 Feng Xinde(冯新德), Qiu Kunyuan(丘坤元). Chinese Polym Bull(高分子通报), 2005, (4): 23 ~ 34
- 24 Song Jin(宋瑾), Zhai Guangqun(翟光群), Jiang Bibiao(蒋必彪), Chen Jianhai(陈建海). Scientia Sinica Chimica(中国科学 B 辑: 化学), 2010, 40: 1619 ~ 1630
- 25 Wu Rong(吴蓉), Song Jin(宋瑾), Zhai Guangqun(翟光群), Jiang Bibiao(蒋必彪). Chinese Polym Bull(高分子通报), 2011, (5): 39 ~ 50
- 26 Sun Y, Zhai G Q, Kong L Z. CN Patent 201010123970. 2. 2010-03-12
- 27 Menon C C, Kapur S L. J Polym Sci, 1961, 54: 45 ~ 51
- 28 Inaki Y, Kimura K, Takemoto K. Makromol Chem, 1973, 171: 19 ~ 25
- 29 Azuma K, Inaki Y, Takemoto K. Makromol Chem, 1973, 166: 189 ~ 198
- 30 Kimura K, Inaki Y, Takemoto K. Makromol Chem, 1974, 175: 83 ~ 93
- 31 Kimura K, Inaki Y, Takemoto K. Makromol Chem, 1975, 176: 2241 ~ 2249
- 32 Inaki Y, Ishiyama M, Takemoto K. Makromol Chem, 1972, 160: 127 ~ 134
- 33 Moad G, Solomon D H. The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2007. 294 ~ 317
- 34 Ueda A, Nagai S. Transfer Constants to Monomers, Polymers, Catalysts and Initiators, Solvents and Additives, and Sulfur Compounds in Free Radical Polymerization. In: Brandup J, Immergut E H, Grulke E A eds. Polymer Handbook 4th ed. New York: John Wiley and Sons, 1999. pII 97 ~ 168

ONE-POT FACILE PREPARATION OF TiO₂-GRAFT-POLY(METHYL METHACRYLATE) HYBRID NANOPARTICLES VIA Cu²⁺-AMINE REDOX INITIATED RADICAL POLYMERIZATION

Rong Wu¹, Guang-qun Zhai^{1,2}

(¹ Department of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

(² Yipintang Chemistry Co., Ltd, Changzhou 213166)

Abstract A novel strategy was proposed and then verified to graft poly(methyl methacrylate) chains from TiO₂ nanoparticle surface (the TiO₂-PMMA hybrid nanoparticles) *via* Cu²⁺-amine redox-initiated conventional radical polymerization. CuSO₄-catalyzed surface-initiated radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) was carried out in dimethylsulfoxide (DMSO) from the TiO₂ nanoparticles surface functionanlized with amine layers (the TiO₂-NH₂ nanoparticles) to prepare the TiO₂-PMMA hybrid nanoparticles. The results from infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and electron microscopy showed that PMMA was successfully immobilized onto the TiO₂ nanoparticle surface, the grafting yield increased with the reaction time, and the presence of PMMA chains hindered the further agglomeration and accordingly improved the dispersion stability in organic media. As there was no free PMMA chains in the reacting mixture, our strategy provided a facile and universal route to the hybrid nanoparticles of application potentials.

Keywords TiO₂, Methyl methacrylate, Hybrid nanoparticle, Cu²⁺-amine redox initiation, Surface-initiated radical polymerization