

表面引发接枝聚合法制备凹凸棒土/聚甲基丙烯酸甲酯 杂化粒子的研究*

杨海存 沈 蕾 刘 惠 龚方红**

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 接枝到凹凸棒土 (AT) 表面, 制得表面键合伯氨基的改性粒子 AT-APTES; 通过 AT-APTES 表面的伯氨基和过硫酸铵 (APS) 构成氧化-还原引发体系, 采用无皂乳液法实现甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 在 AT 表面接枝聚合, 制得最高接枝率为 29.4% 的杂化粒子 AT-g-PMMA; 采用红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱 (Raman)、透射电镜 (TEM) 以及热失重分析 (TGA) 等方法对杂化粒子 AT-g-PMMA 进行了表征; 研究了主要配方及工艺条件对表面引发接枝聚合接枝率的影响. 结果表明, 伯氨基-过硫酸铵引发体系可以有效引发 MMA 在 AT 表面接枝聚合, 由于引发点位于 AT 表面, 故接枝率较高. 本研究体系适宜的温度为 65 $^{\circ}\text{C}$, 单体 MMA 用量为水质量的 6%, APS 用量为单体质量的 1%, 此工艺条件下可有效减小均聚反应对接枝聚合反应的影响. 先接枝到 AT 表面的聚合物对后续的接枝聚合反应产生抑制作用, 接枝率越高, 抑制作用越大.

关键词 凹凸棒土, 甲基丙烯酸甲酯, 氧化-还原引发体系, 表面引发接枝聚合, 接枝率

无机粒子与聚合物大分子链以化学键链接形成有机-无机杂化材料, 可以更有效地结合有机和无机材料性能的优点. 凹凸棒土 (Attapulgite, 简称 AT) 是一种天然的一维无机纳米材料, 其结构由 Bradley^[1] 于 1940 年提出, 理论化学式为 $\text{Mg}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2 (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 呈棒状结构, 棒晶的直径在 50 nm 左右, 而棒晶的长度可以达到微米数量级. 这种纳米棒晶的结构, 如果能与聚合物基体形成化学键, 实现纳米级的分散, 则可以大幅度提高复合材料的性能^[2].

实现无机纳米粒子/聚合物间以化学键连结的方法大致可以分为 3 种, 即“grafting onto”、“grafting though”和“grafting from”^[3-5]. 其中“Grafting onto”法是实现无机粒子和功能大分子间以化学键连结最简易且直接的方法, 此方法是通过聚合物端基官能团与无机粒子表面的活性基团间的化学反应将聚合物偶合接枝到无机粒子表面, 所以又称被为“偶合接枝”(coupling-grafting^[6])法; “grafting though”法是通过在无机粒子表面引入双键等可聚合官能团后参与聚合反应实现表面接枝, 此法又称为“穿插接枝”

(interspersed grafting^[7])法; “grafting from”法则是通过在无机粒子表面引入引发基团^[8]或能通过构成引发体系在粒子表面产生自由基的基团^[9,10], 进而在无机粒子表面产生自由基引发单体接枝聚合, 故又称表面“表面引发聚合”(surface-initiated polymerization^[11])法. 然而, 由于“grafting onto”法中大分子链的位阻效应 (steric effects^[12]) 和“grafting though”法中体系的微观不均匀性 (micro-inhomogeneity^[13]), 这两种方法并不能获得理想的接枝率, 而“grafting from”法由于接枝聚合起始点位于无机粒子表面, 故能实现更高的接枝率. 此法也包括表面引发各种活性聚合, 但反应条件比较严格. 近年来, 已有一些“grafting onto”和“grafting though”法应用在 AT 表面接枝大分子链的研究报道^[14,15], 但是采用“grafting from”法在 AT 表面接枝聚合物鲜有报道.

通过 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 对 AT 进行表面化学改性使其表面带有伯氨基, 再与过硫酸铵 (APS) 构成氧化-还原引发体系, 引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 在凹凸棒土表面的接枝聚合,

* 2012-10-08 收稿, 2012-11-22 修稿; 江苏高校优势学科建设工程资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: fhgong@cczu.edu.cn

采用“grafting from”法,制得 AT-*g*-PMMA 杂化粒子.研究了配方及工艺条件对接枝率的影响,探索了制备聚合物/棒状纳米粒子有机-无机杂化材料的新方法.

1 实验部分

1.1 实验原料

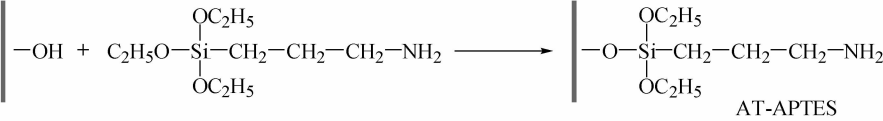
纳米凹凸棒土,江苏玖川纳米材料科技有限公司;γ-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES),分析纯,阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;甲基丙烯酸甲酯 (MMA),化学纯,旋转蒸发纯化,上海凌峰化学试剂有限公司;二甲苯,分析纯,国药集团化学试剂

有限公司;过硫酸铵 (APS),分析纯,江苏强盛化工有限公司;其余试剂均为分析纯.

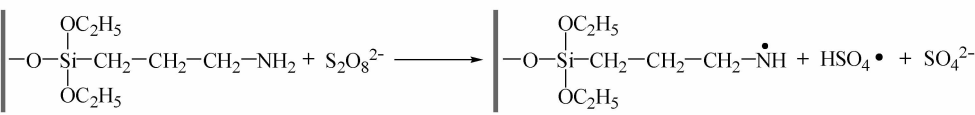
1.2 杂化粒子的制备过程

本文先采用改性剂 APTES 对 AT 进行表面化学改性,制得表面键合伯氨基的改性粒子 AT-APTES;改性粒子 AT-APTES 吸附单体 MMA 后分散在水相中,作为无皂乳液聚合初始胶束,改性粒子 AT-APTES 表面的伯氨基与水中的 S₂O₈²⁻ 构成氧化-还原引发体系在 AT 表面产生自由基,引发 MMA 进行表面接枝聚合,最终制得杂化粒子 AT-*g*-PMMA. 杂化粒子 AT-*g*-PMMA 的制备过程如示意式 1 所示.

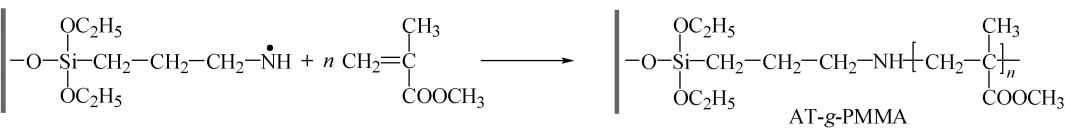
(1) Preparation of attapulgite grafting APTES



(2) Production of free radicals on surfaces of attapulgite



(3) Grafting polymerization of MMA on surfaces of attapulgite



Scheme 1 Reaction process of graft polymerization of MMA on the surface of AT-APTES

1.3 凹凸棒土表面接枝 APTES 及氨基含量测定

首先对 AT 进行酸活化处理,称取适量凹凸棒土用 1 mol/L 的稀盐酸浸泡过夜,经抽滤,洗涤至中性后烘干备用;将 4 g 经过酸活化处理的 AT 加入到 250 mL 四口烧瓶中,并加入 150 mL 二甲苯,超声分散 1.5 h 后再加入 8 mL APTES,然后升温高速搅拌回流反应 8 h,产物抽滤后用无水乙醇反复洗涤,50 ℃ 下真空干燥,即得表面带有伯氨基的改性粒子 AT-APTES. 采用滴定法测定改性粒子 AT-APTES 表面 APTES 键合量,以百里溴酚蓝为指示剂,用经标定的盐酸乙醇溶液进行滴定,测得改性微粒 AT-APTES 表面 APTES 键合量为 1.9387 mmol/g.

1.4 凹凸棒土表面引发甲基丙烯酸甲酯接枝聚合制备杂化粒子

在四口烧瓶中加入 0.5 g 改性粒子 AT-APTES 和 9 g 单体 MMA,超声振动 5 min,将四口烧瓶置于机械搅拌器下,加入 150 mL 蒸馏水,并通 N₂ 30 min 以排除体系中的氧气,慢慢升至 65 ℃,加入 0.09 g 引发剂 APS,恒温搅拌进行接枝聚合反应. 反应结束后将产物抽滤,用四氢呋喃洗涤数次,离心后在索氏抽提器中用四氢呋喃抽提 12 h,以除去物理吸附在粒子表面的聚合物,最后真空干燥即得到杂化粒子 AT-*g*-PMMA. 通过查阅相关文献得知 PMMA 在 270 ℃ 附近开始分解,故采用 TGA 法测定杂化粒子表面 PMMA 的接枝率.

1.5 测试与表征

采用 Avatar 370 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet Corporation)表征粒子表面基团的变化,扫描范围 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,所有粒子均采用粉末和溴化钾压片制样;采用 DXR 型激光显微拉曼光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific Inc)对 AT-APTES 和 AT-g-PMMA 粒子进行表征,扫描范围 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;利用 JEM-2100 型高分辨率透射电子显微镜(日本电子株式会社)观察杂化粒子,了解杂化粒子表面 PMMA 的接枝情况.采用 TG209 F3 型热重热重分析仪(德国耐驰公司)对 AT-APTES 和 AT-g-PMMA 粒子进行热分解测试,氮气气氛,温度范围:室温 $\sim 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 K/min .

2 结果与讨论

2.1 光谱分析

图 1 给出了 3 种粒子(AT、AT-APTES、AT-g-PMMA)的红外光谱图.在 AT 的 FTIR 谱图中 3550 cm^{-1} 为羟基的特征吸收峰, 1029 和 982 cm^{-1} 处为 Si—O 的吸收峰.比较 AT-APTES 和 AT 的 FTIR 谱图, 3550 cm^{-1} 处以及附近与硅羟基相关的吸收峰(缔合态的硅羟基以及纳米管道吸附水)已经大幅度减弱,同时出现了 4 个新的特征峰,约 3389 cm^{-1} 处的伯氨基 N—H 的伸缩振动吸收峰与 AT 在此处的硅羟基相关的吸收峰相互交叠,形成了以 3389 cm^{-1} 为中心的较宽的峰, 2933 cm^{-1} 处出现了 C—H 的不对称伸缩振动吸收峰,同时在 801 cm^{-1} 左右处出现了 N—H(面外)弯曲振动吸收峰, 1624 cm^{-1} 处出现了较弱的 N—H 弯曲(面内)振动吸收峰,上述谱峰数据的变化表明,APTES 的乙氧基和 AT 表面的羟基发生了脱醇反应而键合到 AT 表面,对 AT 起到很好的表面修饰作用,在 AT 表面引入了伯氨基.在 AT-g-PMMA 杂化粒子的 FTIR 谱图中, 1733 cm^{-1} 处出现了明显的 C=O 特征吸收峰, 2996 , 2952 , 2843 及 1454 cm^{-1} 等处出现了 PMMA 碳链骨架上 C—H 伸缩振动吸收峰,证实了 PMMA 已经接枝在凹凸棒土表面.受 AT 强吸收背景的影响,改性粒子和杂化粒子的特征吸收峰都比较弱.拉曼光谱分析(图 2)表明,AT 表面键合 APTES 后在 3321 cm^{-1} 处出现了氨基的伸缩振动吸收峰,但是经过接枝聚合后,此处的特征峰减弱了,同时在 1725 cm^{-1} 处出现了 PMMA 的相应吸收峰(羰基),这些

都证明 AT-APTES 粒子表面确实发生了接枝聚合反应,形成了 AT-g-PMMA 杂化粒子.

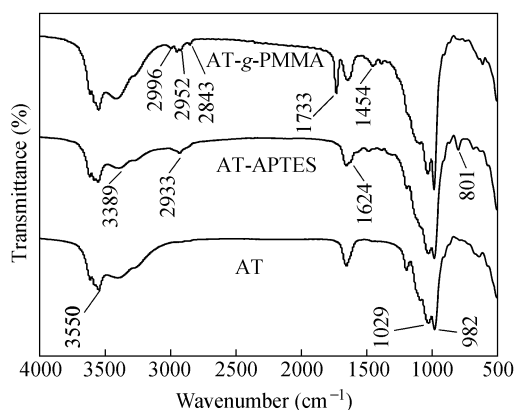


Fig. 1 IR spectra of three kinds of particles

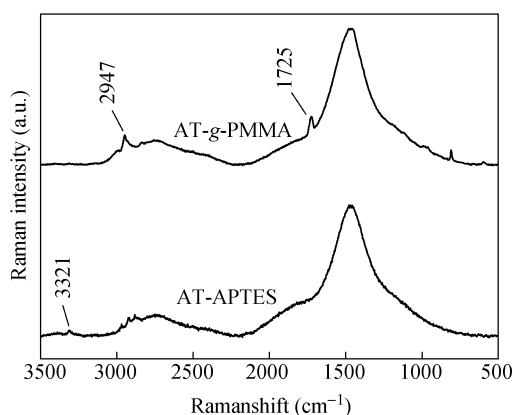


Fig. 2 Raman spectra of AT-APTES and AT-g-PMMA

2.2 接枝微粒的热失重分析

图 3 为 AT-APTES 和 AT-g-PMMA 微粒的热失重曲线,根据无机粒子表面接枝聚合物体系热失重曲线的一般分析方法^[16,17]对图 3 进行分析,由图可看出,AT-APTES 在 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前出现少量失重,对应于吸附水和部分结晶水, $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后失重较明显,在 $610 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解完毕,总失重 16.6% ,对应于凹凸棒土自身失重以及接枝 APTES 的总量;杂化粒子 AT-g-PMMA 由于表面接枝的 PMMA 层在 $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近开始分解,导致温度超过 $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 后的失重较 AT-APTES 有明显增大,于 $640 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解完毕,总失重 33.7% ;因此,根据以上分析,杂化粒子 AT-g-PMMA 表面的 PMMA 接枝率为 17.1% .

2.3 反应时间对接枝率的影响

以经标定 APTES 键合量为 1.9387 mmol/g 的 AT-APTES 粒子为基质,在无皂乳液中经表面引发接枝聚合制备了 AT-g-PMMA 杂化粒子.反应开始时,单体被 AT-APTES 吸附而形成初始胶

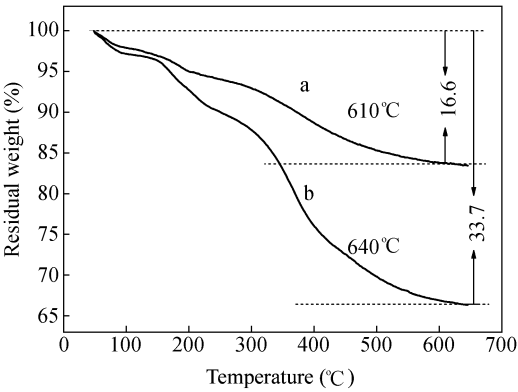


Fig. 3 TGA curves of (a) AT-APTES and (b) AT-g-PMMA particles

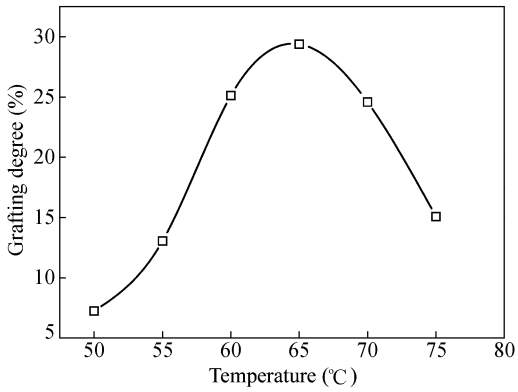


Fig. 5 Effect of temperature on grafting degree
Reaction time: 10 h; MMA concentration: 6%; Used amount of APS: 1%

束为接枝聚合反应提供场所,加入的引发剂 APS 和 AT-APTES 表面的伯氨基构成氧化-还原引发体系,在 AT 表面产生大量自由基^[18,19],引发接枝聚合反应.同时,氧化-还原引发体系在水中也产生了自由基,由于溶解在水相中的 MMA 极少且未加入乳化剂,单液滴捕捉水相中的自由基能力较低,从而减少了 MMA 在水相中的均聚,使 MMA 单体最大程度参与 AT 表面接枝聚合反应.图 4 为接枝聚合反应温度为 65 °C 时 PMMA 接枝率随时间变化的曲线,开始阶段接枝率随时间增加而增大,当反应进行到一定时间后(10 h),接枝率几乎不变,其原因是当接枝到 AT 表面的聚合物达到一定量时,在 AT 粒子表面包裹的致密聚合物层阻碍接枝聚合的进行,此时体系中的单体浓度已大幅减小,导致接枝聚合反应几乎处于停止状态,故接枝率不再随时间发生明显变化.

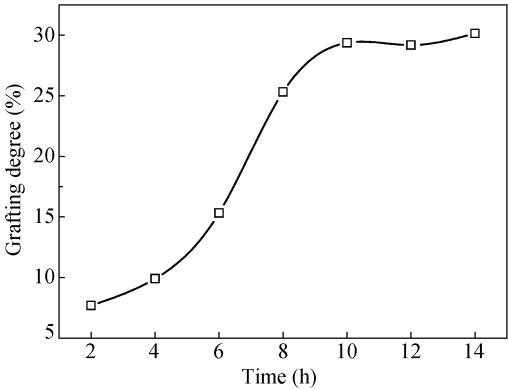


Fig. 4 Effect of time on the grafting degree
Reaction temperature: 65 °C; MMA concentration: 6%; Used amount of APS: 1%

2.4 反应温度对接枝率的影响

图 5 为接枝聚合反应时间为 10 h 时 PMMA

接枝率随温度变化的曲线,由图可知,接枝率随温度升高呈先增大后减小的趋势,在反应温度为 65 °C 时达到最大(29.4%).产生这一趋势的原因是 APS 和伯氨基发生氧化-还原反应的活化能低于 APS 热分解反应的活化能,在低温下,APS 主要以和氨基发生氧化-还原反应的方式分别在 AT-APTES 表面和水相中产生初始自由基,随温度升高,氧化-还原引发反应速率增大,当温度为 65 °C 时,氧化-还原引发反应的速率很大,在相同的反应时间里在 AT 表面产生更多的活性点位使得此温度下的接枝率最大.当温度继续升高时,APS 热分解速率增大,使参与氧化还原反应的 APS 减少,大量 APS 的热分解导致水相中的均聚物初始胶束过早形成并稳定,这些胶束一方面吸收单体在其内聚合使参与接枝聚合的单体减少,另一方面由于吸附作用使接枝聚合受阻,导致接枝率降低.

2.5 单体浓度对接枝率的影响

图 6 为接枝聚合反应时间为 10 h 时 PMMA 接枝率随单体用量的变化曲线,由图可知接枝率随单体用量的增加呈先增大后减小的趋势.当 MMA 用量为水质量的 6% 时达到最大.其原因是随着单体用量增加,接枝聚合速率增大使接枝率增大;当 MMA 用量超过 6% 时,由于接枝聚合速率过大,短时间内在 AT 表面形成致密的聚合物保护层,阻止接枝聚合反应进行,且体系中单体量越多,使形成保护层的时间越短而越早终止接枝聚合反应;同时,水相中的均聚物初始胶束形成后,吸收大量单体在其内进行均聚,体系中单体越多,均聚物胶束的尺寸增长越快,消耗了更多的单

体,这些胶束吸附在杂化粒子表面,抑制接枝聚合进行,导致接枝率减小.

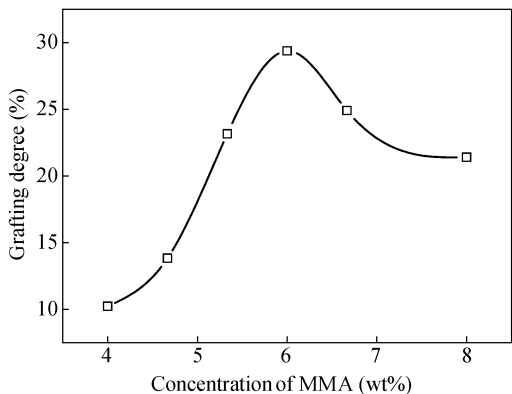


Fig. 6 Effect of monomer concentration on grafting degree
Reaction time; 10 h; Reaction temperature; 65 ℃; Used amount of APS; 1%

2.6 引发剂量对接枝率的影响

图 7 为接枝聚合反应时间为 10 h 时 PMMA 接枝率随引发剂 APS 用量的变化曲线,由图可知接枝率随引发剂用量的增加呈先增大后减小的趋势.当 APS 用量为单体质量的 1% 时达到最大.其原因是随着引发剂用量增加,氧化-还原反应速率增大,相同时间内在 AT 表面产生更多活性点位,使接枝聚合速率增大,故接枝率增大;当 APS 用量超过单体质量的 1% 时,首先由于接枝聚合反应的速率过大,短时间内在 AT 表面形成致密的聚合物保护层,阻止接枝聚合的进行,且 APS 用量越大,形成保护层的时间越短;另一方面由于体系中 APS 浓度过大,其热分解反应速率增大,短

时间在水相中产生大量自由基,引发溶解在水相中单体均聚形成均聚物胶束,从而继续吸收单体进行聚合而形成较大尺寸的胶束,更多单体在这些胶束内聚合使参与接枝聚合的单体量减少,同时由于均聚物胶束吸附在 AT-APTES 表面阻碍接枝聚合进行,故接枝率减小.

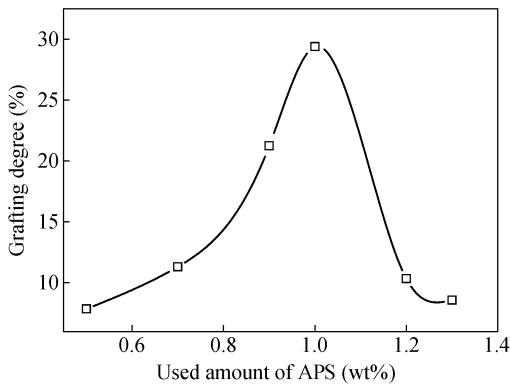


Fig. 7 Effect of used amount APS on grafting degree
Reaction time; 10 h; Reaction temperature; 65 ℃; MMA concentration; 6%

2.7 高分辨率透射电镜 (TEM) 分析

图 8 为 AT、AT-APTES 以及 AT-g-PMMA 3 种粒子在乙醇中经超声分散后的透射电镜照片,比较图 8 (a) 和 8 (b) 可见,而经过表面接枝 APTES 处理后的 AT-APTES 粒子表面羟基数目大量减少,粒子之间的缔合作用被减弱,团聚现象较 AT 有所改善;从图 8 (c) 可明显看到 AT 棒晶表面接枝的 PMMA,且接枝的 PMMA 均匀“生长”在 AT 棒晶表面.

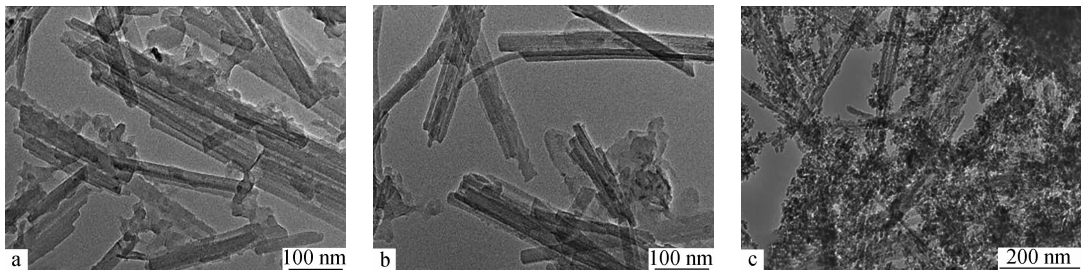


Fig. 8 TEM photographs of (a) AT, (b) AT-APTES and (c) AT-g-PMMA

3 结论

通过在 AT 表面接枝 APTES 引入氨基,与 APS 构成氧化-还原引发体系,采用“graft from”法实现了甲基丙烯酸甲酯的表面引发接枝聚合,制得了高接枝率的 AT-g-PMMA 杂化粒子.实验结

果表明,APTES 通过脱醇反应接枝到 AT 表面.较低温度下,APS 主要以和 AT 表面的伯氨基构成氧化-还原引发体系在 AT 表面产生活性点位,接枝聚合反应初期单体消耗以参与接枝聚合为主.如果温度过高,APS 热分解反应速率增大,使参与氧化-还原反应的 APS 减少,导致接枝率减小,适

宜的温度为 65 ℃. 在表面引发接枝聚合反应过程中,微粒表面聚合物保护层会对后续的接枝聚合产生抑制作用,单体和引发剂用量过大均会使微粒表面的聚合物保护层的形成时间缩短,使接枝聚合过早地终止而降低接枝率;此外,较高的温

度、单体或引发剂用量过大都会使聚合反应进行场所从 AT 表面向水相中的均聚物胶束转移,导致接枝率减小. 适宜的单体用量为 6% ,适宜的引发剂用量为单体质量的 1% .

REFERENCES

1Bradley W F. Am Mineral,1940,25(6):405 ~ 410

2Sanchez C,Beatriz J,Philippe B,Michael P. J Mater Chem,2005,15:3559 ~ 3592

3Bogdan Z,Igor L. Macromol Rapid Comm,2011,32(12):859 ~ 869

4Mehdi S K,Vahid H A,Farid B S,Saeid R R,Hossein R M. Polym composite,2012,33(2):215 ~ 224

5Yang Y,Yan X H. Cui Y,He Q,Li X D,Wang A H,Fei J B. J Mater Chem,2008,18:5731 ~ 5737

6Fu Q,Lin W C,Huang J L. Macromolecules,2008,41(7):2381 ~ 2387

7Robert M K,William S R,Marcus W. Macromolecules,2004,37:6644 ~ 6649

8Voronov A,Shafranska O. Polymer,2003,44:277 ~ 281

9Zhang Yanyan(张妍妍),Gao Baojiao(高保娇),Gu Laiyuan(顾来沉),Zhao Xinglong(赵兴龙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(3):264 ~ 271

10Wang Xiaohua(王晓华),Gao Baojiao(高保娇),Wang Mingjuan(王明娟),Fang Xiaolin(房晓琳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(3):256 ~ 263

11Limpoco F T,Rigoberto C A,Scott S P,Langmuir,2007,23(24):12196 ~ 12201

12Catherine C,Jiang D E,Fre    ric K,Jean P,Fethal I P. Langmuir,2009,25(1):286 ~ 293

13Matyjaszewski K. Prog Polym Sci,2005,30:858 ~ 875

14Wang Z Q,Zhou Y M,Sun Y Q. J Inorg Organomet Polym,2009,19:202 ~ 207

15Sun Hongxiu(孙洪秀),Cao Qinghua(曹青华),Zhuang Wei(庄伟),Zhang Hongwen(张洪文). Speciality Petrochemicals(精细石油化工),2011,28(5):36 ~ 41

16Ngo V G,Bressy C,Leroux C,Margaillan A. Polymer,2009,50:3095 ~ 3102

17Tang E J,Cheng G X,Ma X L. Powder Technol,2006,161:209 ~ 214

18Feng Xinde(冯新德),Qiu Kunyuan(丘坤元). Science in China(中国科学),1986,B(11):1121 ~ 1128

19Feng Xinde(冯新德),Qiu Kunyuan(丘坤元). Polymer Bulletin(高分子通报),2005,(4):23 ~ 34

PREPARATION OF ATTAPULGITE/PMMA HYBRID PARTICLES VIA SURFACE-INITIATED GRAFT POLYMERIZATION

Hai-cun Yang, Lei Shen, Hui Liu, Fang-hong Gong

(*Department of material engineering, Chang Zhou University of China, Changzhou 213164*)

Abstract γ -Triethoxysilylpropylamine (APTES) was grafted onto the surface of attapulgite rod crystals to get the modified particles AT-APTES, and then a redox initiating system was constructed with the primary amino groups on the surface of AT-APTES particles and the ammonium persulphate in the solution, the “surface-initiated graft polymerization” of methyl methacrylate was realized and the hybrid particles AT-*g*-PMMA with a high grafting degree of 29.4% were obtained at last. The hybrid particles were characterised by FTIR, Raman, TEM and TGA. The results showed that APTES was grafted onto the surface of attapulgite rod crystals and PMMA was grafted from the surface of AT-APTES particles successfully. The effects of some factors on the grafting polymerization of MMA were investigated mainly. The experimental results show that the optimal temperatures is of the “surface-initiated graft polymerization” is 65 °C and the decrease of grafting degree at higher temperatures is due to the heat decomposition of ammonium persulphate. The quantity of APS which accounted for 1 wt% of the monomer mass was chosen as the most reasonable amount, and the appropriate monomer concentration 6 wt% of the water mass. In addition, the grafted polymer layer would restrain subsequent grafting polymerization and polymerization location would transfer from the surface of attapulgite to half polymer micelle with higher temperature and excessive monomer or ammonium persulphate.

Keywords Attapulgite, Methyl methacrylate, Redox initiating system, Surface-initiated graft polymerization, Grafting degree