

PMMA-TiO₂纳米复合材料的制备

郭广生* 赵伟 王志华 王新朋 郭洪猷

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室 北京 100029)

关键词 PMMA-TiO₂, 纳米复合材料, 溶胶-凝胶法

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)08-0821-03

制备有机-无机纳米复合材料的方法主要有纳米微粒直接分散、原位复合、前驱体法、层间嵌插、LB膜技术等^[1]。其中,作为前驱体法之一的溶胶-凝胶法可在常温、常压下制得高纯度无机氧化物与有机聚合物的纳米复合材料。目前,研究较多的无机氧化物为SiO₂^[2,3],以TiO₂作为无机组分的复合材料^[4,5],如PMMA-TiO₂纳米复合材料具有优良的光学透明性、力学性能、耐高温和耐磨损性等,在高级防紫外线化妆品^[6]、润滑添加剂^[7]、高性能纳米复合涂料^[8]等方面有着广阔的应用前景。本文对溶胶-凝胶法合成PMMA-TiO₂纳米复合材料的工艺条件进行优化,制备出了均匀透明的纳米复合材料,并对其结构和性能进行了分析表征。

钛酸四丁酯(TBT)和过氧化苯甲酰(BPO),化学纯;甲基丙烯酸甲酯(MMA)和四氢呋喃(THF),分析纯;硅烷偶联剂(MPTMS)(北京市申达精细化工有限公司)。

Nicolet 210型傅立叶红外光谱仪(美国),KBr压片;日立H-800型电子显微镜(日本),样品研细后分散于乙醇中干燥后进行观察;PCT-1A型差热天平,在空气气氛下,室温~600℃,升温速率为10℃/min。

有机无机复合材料的制备:在烧杯中加入0.05 mol TBT和0.05 mol MPTMS,进行磁力搅拌,将V(稀盐酸)/V(THF)=1:10混合液逐滴加入烧杯中。然后将烧杯用薄膜封口,于室温下预水解2 h。将得到的溶胶转移到三口烧瓶中,加入0.05 mol的MMA和少量BPO,于70℃水浴中搅拌6 h,得到浅黄色透明液体,在60℃下干燥去除溶剂,即得到PMMA-TiO₂纳米复合材料。

结果与讨论

水加入量的影响:钛酸丁酯的水解速度较快,很难控制,加水量过多、过快都会形成沉淀,不易得到稳定的溶胶。为此,先将水溶于THF中,再缓慢滴入钛酸丁酯中,并控制水的加入量。结果表明,当 $n(\text{TBT}):n(\text{H}_2\text{O}) < 5:1$ 时,体系出现沉淀,而当 $n(\text{TBT}):n(\text{H}_2\text{O}) \geq 5:1$ 时,为均相透明体系。

酸浓度的影响:将不同浓度的稀盐酸催化剂溶于THF,缓慢滴入钛酸丁酯中($n(\text{TBT}):n(\text{盐酸中H}_2\text{O}) = 5:1$),在室温下搅拌1 h,在反应初期有少量沉淀生成,当HCl的浓度在 $(0.3 \pm 0.02) \text{ mol/L}$ 时,沉淀逐渐消失,可以得到均匀透明的溶胶,而浓度太大或太小都不能得到稳定溶胶。

交联剂用量对反应产物的影响:交联剂的加入量对所得PMMA-TiO₂产物的相容性产生很大的影响。当 $n(\text{MPTMS})/n(\text{TBT}) \leq 0.5$ 时,在反应的过程中,体系不稳定,出现白色沉淀;当 $0.5 < n(\text{MPTMS})/n(\text{TBT}) < 1$ 时,为比较稳定的均相透明体系,但是产物干燥以后出现分层;当 $n(\text{MPTMS})/n(\text{TBT}) \geq 1$ 时,为均相透明体系。由此合适的工艺条件:HCl浓度为 0.3 mol/L ,TBT与盐酸中水的摩尔比为 $5:1$, $n(\text{交联剂}):n(\text{MMA}):n(\text{TBT}) = 1:1:1$ 。

复合材料的红外光谱和透射电镜分析:由图1可见,PMMA-TiO₂复合材料在 $3\ 600 \sim 3\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 处

有羟基吸收峰,这是无机网络中未反应完全的 Ti—OH 基团的吸收,1 714 cm^{-1} 处的强吸收峰是酯基中的 C=O 伸缩振动峰,1 635 cm^{-1} 处为 C=C 的伸缩振动峰。915 cm^{-1} 左右的红外吸收,是 Ti—O—Si 的特征吸收^[9]。由此推断,溶胶-凝胶过程是:在硅烷偶联剂与钛酸四丁酯的水解缩合反应过程中形成了硅氧钛键,在随后的聚合反应过程中,硅烷偶联剂的乙烯基与甲基丙烯酸甲酯发生共聚反应,形成 PM—MA—TiO₂ 复合材料。由于无机网络与有机高分子链之间以共价键相结合,实现了彼此间的互穿,有效的阻止了两相间的相分离。

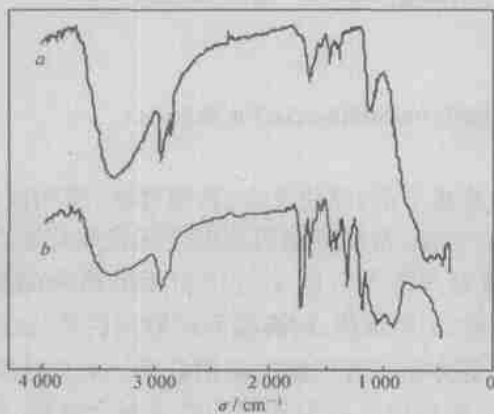


图1 TiO₂(a)和 PMMA-TiO₂(b)的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of (a) TiO₂ and (b) PMMA-TiO₂

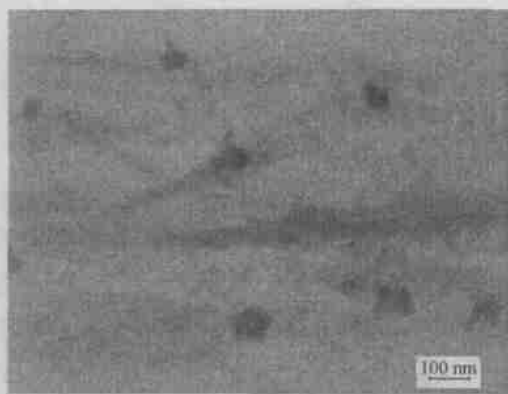


图2 PMMA-TiO₂的透射电镜照片

Fig.2 TEM image of PMMA-TiO₂

从 TEM 照片(图 2)可以看出,复合材料中 TiO₂微粒的直径为 60 nm 左右,比较均匀地分散于 PMMA 中。

热分析:图 3 为 PMMA 的热分析曲线,PMMA 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始失重,到 370 $^{\circ}\text{C}$ 左右全部分解。图 4 为 PMMA-TiO₂凝胶的热分析曲线,从 DTA 曲线可以看出,在 284 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 放热峰,为复合材料中的有机物燃烧所致,在 385 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 吸热峰,为复合材料分解所致。TG 结果表明, $t < 120$ $^{\circ}\text{C}$ 时质量损失为 14.0%,是由凝胶网络中四氢呋喃、水挥发及未反应完全的 Ti—OBu、Ti—OH 继续反应而引起的;120 $^{\circ}\text{C} < t < 400$ $^{\circ}\text{C}$ 时质量损失为 26.3%,是由复合材料分解引起的;400 $^{\circ}\text{C}$ 以后,质量基本不变。可以看出,PMMA-TiO₂的起始分解温度高于 PMMA,这是由于 TiO₂无机网络和 PMMA 高分子链之间相互作用的结果。

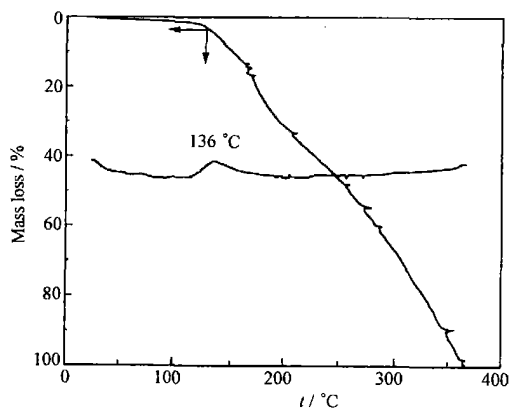


图3 PMMA 的热分析曲线

Fig.3 TG and DTA curves for PMMA

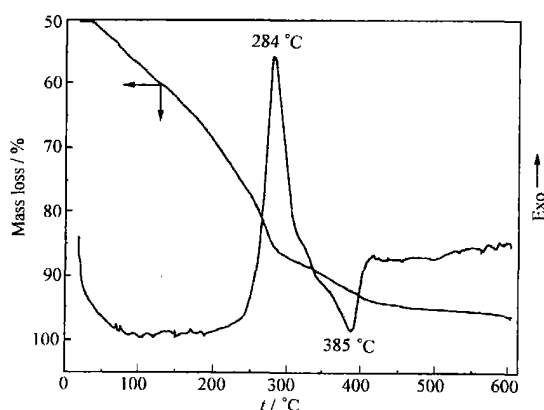


图4 PMMA-TiO₂的热分析曲线

Fig.4 TG and DTA curves for PMMA-TiO₂

参 考 文 献

- 1 WANG Li-Ping(王丽萍), HONG Guang-Yan(洪广言), *J Funct Mater*(功能材料)[J], 1998, 29(4): 343
- 2 ZHANG Qi-Wei(张启卫), ZHANG Yong-Hua(章永化), CHEN Shou-Ming(陈守明), *et al.* *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2002, 19(9): 874

- 3 Zheng M P, Gu M Y, Jin Y P, *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 2000, **B77**: 55
- 4 WU Bi-Yao(吴壁耀), ZHANG Dao-Hong(张道洪). *New Chem Mater*(化工新型材料)[J], 2003, **31**(2): 28
- 5 ZHANG Liang-Jun(张良均), CHENG Ju-Lan(程菊兰), ZHAO Zhong-Yu(赵仲宇). *Paint Coat Ind*(涂料工业)[J], 2003, **33**(8): 1
- 6 Liang H, Ueno A, Shinohara K. *Trans Ichem E*[J], 2000, **78**(A): 49
- 7 GUAN Wen-Chao(官文超), WEI Feng(危峰), GU Zhan-Jun(谷战军). *J Huazhong Univ Sci Tech*(Nat Sci Edn)(华中科技大学学报(自然科学版))[J], 2003, **31**(9): 108
- 8 YANG Yi(杨毅), WEI Wei(卫巍), ZHANG Xue-Lian(张雪莲). *Chem Mater Const*(化学建材)[J], 2002, (2): 16
- 9 Abe Y, Sugimoto N, Nagao Y, *et al.* *J Non-Cryst Solids*[J], 1988, **104**: 164

Preparation of PMMA-TiO₂ Nanocomposites

GUO Guang-Sheng^{*}, ZHAO Wei, WANG Zhi-Hua, WANG Xin-Peng, GUO Hong-You
(Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Education Ministry,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Poly(methyl methacrylate)-titania(PMMA-TiO₂) nanocomposites were synthesized from tetrabutyl titanate(TBT) and methyl methacrylate(MMA) by sol-gel process using methacryloyloxypropyl trimethoxy silane(MPTMS) as coupling agent and dilute hydrochloric acid as catalyst. Reaction parameters affecting the character of the products, such as the concentration of HCl, amount of water and coupling agent were discussed. The results showed that considerable good product can be obtained when the concentration of HCl is (0.3 ± 0.02) mol/L, $n(\text{TBT}) : n(\text{H}_2\text{O}) \gg 5 : 1$ and $n(\text{MPTMS}) / n(\text{TBT}) \gg 1$. The chemical structure of PMMA-TiO₂ was characterized by IR, TEM and TG/DTA.

Keywords PMMA-TiO₂, nanocomposite, sol-gel method