

超支化聚(胺-酯)接枝改性纳米 TiO_2 的研究

Study on Surface Modification of Nano- TiO_2 Grafted with Hyperbranched Poly(amine-ester)

熊磊¹, 马宏毅², 王汝敏¹, 梁红波³, 管静³

(1 西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 710072; 2 北京航空材料

研究院, 北京 100095; 3 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

XIONG Lei¹, MA Hong-yi², WANG Ru-min¹, LIANG Hong-bo³, GUAN Jing³

(1 Department of Applied Chemistry, School of Science,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3 School

of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

摘要: 提出了一种对纳米 TiO_2 表面进行化学改性的新方法, 即利用硅烷偶联剂 KH550 进行表面预处理, 得到接枝有 KH550 的纳米 TiO_2 , 在此基础上以改性纳米 TiO_2 为中心核, 通过与 AB_2 型单体进行缩聚反应, 在纳米 TiO_2 的表面原位接枝超支化聚(胺-酯)(HBP)。红外光谱、热失重和透射电镜的测试结果表明纳米 TiO_2 表面接枝上了超支化聚合物, 接枝率约为 15%。研究结果表明, 纳米 TiO_2 经超支化聚(胺-酯)接枝改性后, 在乙醇和氯仿中的分散性和稳定性得到提高。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 超支化聚(胺-酯); 改性; 接枝

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)03-0034-04

Abstract: A new method to chemical modified the surface of nano- TiO_2 was studied. Coupling agent KH550 was grafted onto the surface of nano- TiO_2 . TiO_2 -g-poly(amine-ester) nanocomposites were synthesized through one-spot polycondensation between AB_2 monomer and TiO_2 -g-KH550. The results of FTIR, TG and TEM showed that the hyperbranched poly(amine-ester) (HBP) was grafted onto the surface of nano- TiO_2 and the weight ratio of the hyperbranched polymer grafted on the surface reached 15%. Results indicated that nano- TiO_2 grafted with hyperbranched poly(amine-ester) had better dispersion in the ethanol and chloroform than that of unmodified nano- TiO_2 .

Key words: nano- TiO_2 ; hyperbranched poly(amine-ester); modification; grafted

纳米 TiO_2 是一种新型的高功能精细无机产品, 其粒径尺寸介于 1~100nm, 由于颗粒尺寸的超细化, 比表面积急剧增加, 使得纳米 TiO_2 产生了块状材料所不具备的表面效应、小尺寸效应、量子效应以及宏观隧道效应等, 从而使其在光、磁、电等方面表现出独特的性能^[1-3]。但由于纳米 TiO_2 粒径小, 表面能极大, 非常容易团聚。而且纳米 TiO_2 表面亲水疏油, 呈强极性, 在有机介质中难于均匀分散, 与基体之间没有结合力, 易造成界面缺陷, 导致材料性能下降。因此使用前必须对其表面进行有机改性, 目前对于纳米 TiO_2 改性的方法有许多种, 其中表面接枝改性是重要的一种途径^[4-8]。

纳米 TiO_2 表面接枝改性的一般方法是在其表面引入线性聚合物, 如果用具有大量端羟基的超支化聚合物进行接枝改性, 可使改性后的粒子间聚集作用减

弱, 同时, 也增强了粒子与聚合物基体之间的相容性^[9-11]。本工作利用 KH550 对纳米 TiO_2 进行表面处理, 在此基础上以对甲苯磺酸为催化剂, 将超支化聚(胺-酯)接枝在纳米 TiO_2 上, 制备了纳米 TiO_2 /聚合物复合粒子, 有效改善了纳米 TiO_2 在有机溶剂中的分散性, 并采用红外光谱、热失重分析和透射电镜对改性前后的纳米粒子进行了表征。

1 实验

1.1 原材料

纳米二氧化钛: 金红石型, 浙江舟山明日纳米材料有限公司提供, 粒径 60nm, 为无定形白色粉末, 在 100℃真空干燥 24h 后置于干燥器中备用; γ -氨丙基三乙

氧基硅烷(KH550): 分析纯, 南京裕德恒精细化工有限公司; 丙烯酸甲酯: 化学纯, 永华特种化学试剂厂生产, 使用前减压蒸馏后备用; 乙二醇胺: 分析纯, 天津博迪化工有限公司生产, 30℃真空干燥4h后置于干燥器中备用; 对甲苯磺酸: 分析纯, 上海化学试剂公司生产; 其他试剂均为分析纯。

1.2 KH550 改性纳米 TiO₂

将纳米 TiO₂(4.5g) 加入到无水乙醇(300mL) 中, 超声振荡 30min 后升温至 80℃。然后称取适量 KH550 溶于无水乙醇(15mL) 中并滴入去离子水(2.0g) 进行预水解, 在快速机械搅拌下将其缓慢滴入上述反应瓶内。在 80℃ 下反应 5h 后通过高速离心去

除多余 KH550, 经干燥、碾磨得 nano-TiO₂-g-KH550。

1.3 超支化聚(胺-酯) 接枝改性纳米 TiO₂

将上述 1g 改性纳米 TiO₂, 0.1mol N, N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯单体^[12] 和 0.1g 对甲苯磺酸置于四颈瓶中, 在氮气保护下于 120℃ 强烈搅拌 12h。抽真空 30min 以除去未反应的单体, 得到含有已接枝的纳米 TiO₂ 和未接枝的聚合物的浅黄粘稠物。产物用甲醇洗涤, 离心沉淀(1×10⁴ r/min), 沉淀物再用甲醇洗涤后再离心, 重复上述步骤直到洗涤液中未反应单体和聚合物洗净为止, 将沉淀物于 60℃ 下真空干燥 12h 后, 得到超支化聚(胺-酯) 接枝改性纳米 TiO₂ (nano-TiO₂-g-HBP)。

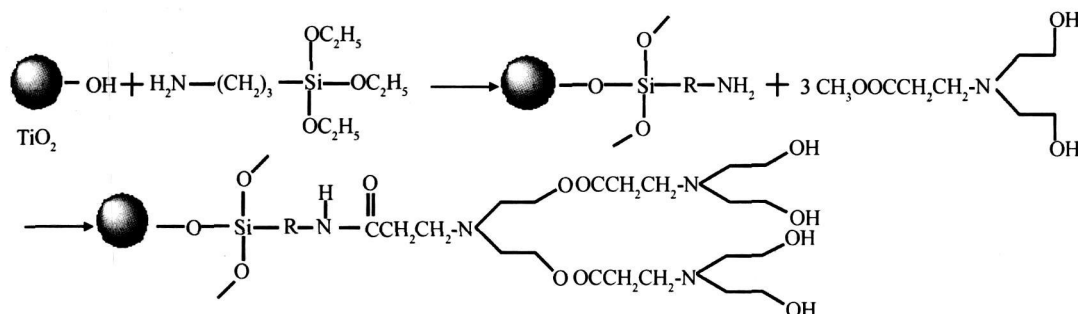


图1 纳米 TiO₂ 表面接枝超支化聚(胺-酯) 的反应示意图

Fig. 1 Sketch map of grafting hyperbranched poly (amine ester) onto nano-TiO₂

1.4 仪器与分析表征

采用 Diamond TG/DTA 型热重/差热综合热分析仪, 氮气气氛, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为室温至 750℃; 采用 IR Pristige-21 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片制样, 测波数范围为 400~4000cm⁻¹; 采用 UV-2102PC 型紫外可见分光光度计测定透光率(波长为 450nm), 并在 3000r/min 的条件下离心沉降一定时间再测定其透光率; 采用 H-800 透射电镜(TEM) 观察纳米 TiO₂ 在乙醇中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 TG/DTG 分析

图2和3分别为改性前后纳米 TiO₂ 的 TG, DTG 曲线, 由图2可以看出, 未经改性的纳米 TiO₂ 在 150℃ 以下的失重率约为 4.4%, 这主要为纳米表面的吸附水。经过超支化聚(胺-酯) 接枝改性后在同样温度范围内的失重率约为 1.9%, 吸附的水量明显减少, 说明改性后的纳米 TiO₂ 表面的疏水性增加。在 150~600℃ 之间, 未改性的纳米 TiO₂ 失重率约为 1.17%, 主要为纳米粒子表面的羟基减少所致; 经 KH550 改性后失重率约为 9.8%, 主要为纳米 TiO₂ 粒子表面的

KH550 燃烧造成的; 而经超支化聚(胺-酯) 接枝改性后的 TiO₂ 失重率约为 26.1%, 且大部分失重发生在 200℃ 以后, 相对应的 DTG 曲线上出现了两个明显的放热峰, 其中 200℃ 的放热峰为超支化聚(胺-酯) 燃烧所致, 而 400℃ 的放热峰主要由 KH550 燃烧分解所致。热失重分析表明, 纳米 TiO₂ 表面接枝约有 15% 的超支化聚(胺-酯)。

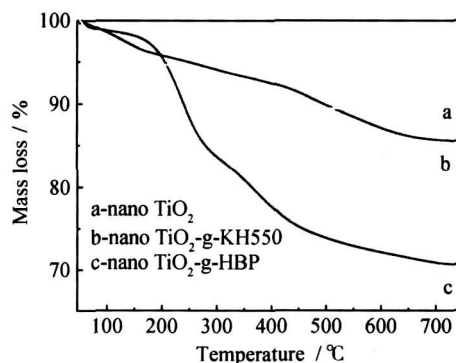
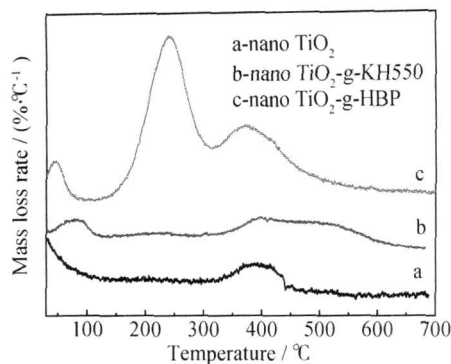


图2 改性前后纳米 TiO₂ 的 TG 图

Fig. 2 TG curves of nano-TiO₂

2.2 红外光谱分析

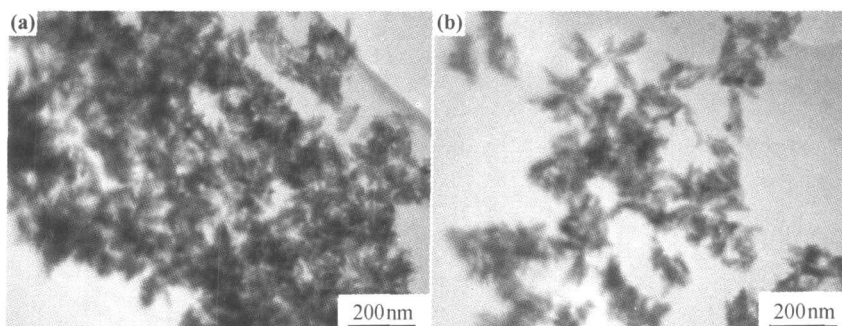
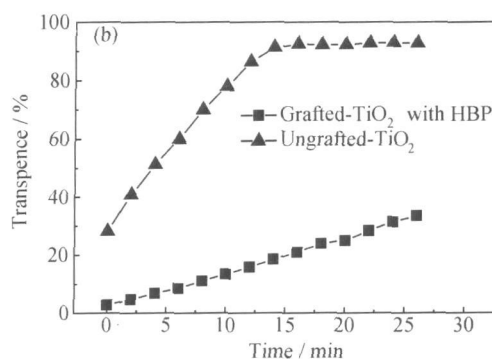
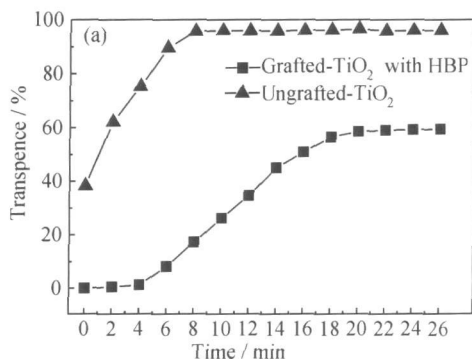
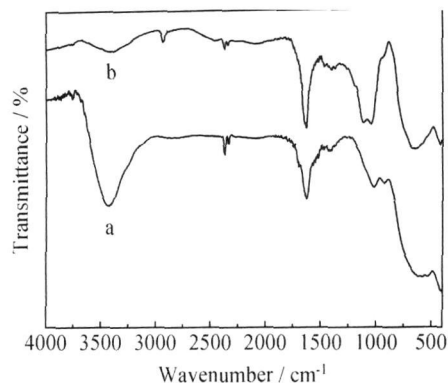
图4 为接枝改性前后纳米 TiO₂ 的红外光谱图, 比较曲线 a, b 可见, 经接枝改性后的纳米 TiO₂ 在 1048,

图3 改性前后纳米TiO₂的DTG图Fig. 3 DTG curves of nano-TiO₂

1115, 1180, 1645, 2931 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。其中1048 cm^{-1} 处为S-O的吸收峰, 1115 cm^{-1} 处为叔胺中C-N的特征吸收峰, 1180 cm^{-1} 处弱的吸收峰为酯基中C-O的特征吸收峰; 1645 cm^{-1} 处为仲酰胺的羰基(C=O)的特征吸收峰; 2931 cm^{-1} 处为C-H的特征吸收峰。另外, 由于仲酰胺中N-H的吸收峰(3330 cm^{-1})与羟基(-OH)吸收峰(3300~3500 cm^{-1})重叠, 使得3413 cm^{-1} 峰宽化。由此可以判断, 超支化聚(胺酯)通过偶联剂分子与纳米TiO₂粒子相连。

2.3 TEM形貌观察

图5为超支化聚(胺酯)接枝改性前后纳米TiO₂

图5 接枝改性前(a)后(b)纳米TiO₂的TEM照片Fig. 5 TEM images of ungrafted (a) and grafted (b) nano-TiO₂图6 接枝改性前后纳米TiO₂在氯仿(a)和乙醇(b)中透光率曲线Fig. 6 The transpence of grafted and ungrafted nano-TiO₂ in chloroform (a) and in alcohol (b)图4 接枝改性前(a)后(b)纳米TiO₂的红外光谱图Fig. 4 FTIR spectra of ungrafted (a) and grafted (b) nano-TiO₂

的透射电镜照片, 从图5可以看出, 未接枝纳米TiO₂在乙醇体系中发生团聚, 不易分散。而接枝改性纳米TiO₂的团聚现象大大减少, 颗粒分散均匀, 粒径在纳米级范围。表明TiO₂表面接枝超支化聚(胺酯)后, 在乙醇体系中的分散性和稳定性得到提高。这是由于超支化聚合物在纳米TiO₂表面形成保护层, 产生了空间位阻效应, 阻碍了纳米粒子间的聚集。

2.4 纳米TiO₂在有机溶剂中的分散稳定性

图6为接枝改性前后纳米TiO₂在乙醇和氯仿中的透光率随离心时间变化曲线。从图中可明显看出, 未接枝的纳米TiO₂在两种溶剂中的分散性和稳定性

都很差,离心前透光率都较高,随着离心时间的增加,其透光率很快趋于 100%。而接枝改性纳米 TiO₂ 在离心前透光率较低,几近于 0,且随着离心时间的增加而缓慢增大,但增大的程度远远低于未接枝纳米 TiO₂,说明纳米 TiO₂ 经接枝改性后在溶剂中的分散性和稳定性得到了很大的提高。

这是因为纳米 TiO₂ 表面上接枝了超支化聚(胺-酯),一方面超支化聚合物末端大量的羟基降低了纳米 TiO₂ 粒子表面能,使得粒子与有机溶剂之间的相容性得到提高。另一方面纳米 TiO₂ 表面上的超支化聚合物的位阻作用阻止了纳米 TiO₂ 粒子间的聚集,从而减缓了纳米 TiO₂ 粒子的沉降速度,提高了粒子在有机溶剂中分散性和稳定性。

3 结论

(1) 通过纳米 TiO₂ 表面 KH550 的引入,使得超支化聚(胺-酯)在其表面接枝成为可能。

(2) 红外光谱和热失重测试结果表明,纳米 TiO₂ 表面成功接枝上了超支化聚(胺-酯),接枝率达到 15%。

(3) 紫外分光光度计和透射电镜测试结果表明,纳米 TiO₂ 经超支化聚(胺-酯)接枝改性后,在乙醇和氯仿中有很好的分散性和稳定性。

参考文献

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科技出版, 1994.
- [2] 肖奇,邱冠周,胡岳华,等. 纳米 TiO₂ 制备及其应用新进展[J]. 材料导报, 2000, 11(8): 35- 37.
- [3] 王训,祖庸,李晓娥. 纳米 TiO₂ 表面改性[J]. 化工进展, 2000, (1): 67- 70.
- [4] 李晓娥,邓红,樊安,等. 纳米 TiO₂ 粉体的表面有机化处理研究[J]. 西北大学学报, 2002, 30(5): 523- 525.
- [5] PARK B J, LEE J Y, SUNG J H, et al. Microcapsules containing electrophoretic suspension of TiO₂ modified with poly(methyl methacrylate)[J]. Current Applied Physics, 2006, 6(4): 632- 635.
- [6] 徐立新,蒋东升,费正东,等. PMA 表面接枝包覆纳米 TiO₂ 及其在 PP 中抗紫外老化的研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(1): 45- 48.
- [7] SHAO Q, WANG C G, ZHU Y F, et al. Surface modification and characterization of nanometer TiO₂ for nanometer styrene-acrylate emulsion polymerization [J]. Functional Materials, 2006, 37(4): 642- 645.
- [8] HAYASHI S, TAKEUCHI Y, EGUCHI M, et al. Graft polymerization of vinyl monomers initiated by peroxy carbonate groups introduced onto silica surface by michael addition [J]. Applied Polymer Science, 1999, 71(9): 1491- 1497.
- [9] 朱振东,罗凯,苏琳,等. 超支化聚合物用于材料制备和改性的研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(1): 1- 3.
- [10] KIM Y H, WEBSTER O W. Hyperbranched polyphenylenes[J]. Macromolecules, 1992, 25: 5561- 5572.
- [11] 王国建,屈泽华,李岩,等. 超支化聚酯修饰多壁碳纳米管[J]. 应用化学, 2007, 24(7): 828- 831.
- [12] 陆玉,林德,魏焕郁,等. 超支化聚(胺-酯)的分子设计及其制备[J]. 高分子学报, 2000, (4): 411- 414.

基金项目: 南昌航空大学科研项目(ZC200801146)

收稿日期: 2009-01-03; 修订日期: 2009-09-16

作者简介: 熊磊(1981-), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事纳米复合材料的研究, 联系地址: 江西省丰和南大道 696 号南昌航空大学材料科学与工程学院(330063), E-mail: x_lei81@163.com

(上接第 33 页)

- [5] 朱子新,徐滨士,马世宁,等. 高速电弧喷涂 Fe-Al/WC 复合涂层的高温摩擦磨损特性[J]. 材料工程, 2003, (8): 3- 6.
- [6] MROZ W, PROKOPIUK A, MULARCZYK O M. Nickel and iron-based intermetallics deposited using KrF laser[J]. Applied Surface Science, 2002, (197): 371- 375.
- [7] 王晶,宋仁国,林鑫,等. TiAl 金属间化合物合金表面激光熔覆 Ti-6Al-4V 涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(12): 2191- 2195.
- [8] 张松,张春华,文效忠,等. 原位反应合成金属间化合物激光合金化层的组织及抗磨性能[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 97- 100.
- [9] YU E T M, LI T. Laser cladding of Ni/Cu/Al functionally graded coating on magnesium substrate[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 3043- 3049.
- [10] 程广萍,何宜柱. 激光熔覆制备铁-铝金属间化合物覆层[J]. 焊接学报, 2006, 27(6): 37- 40.
- [11] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 51- 56.

基金项目: 安徽省国际科技合作计划资助项目(08080703020)

收稿日期: 2009-08-12; 修订日期: 2009-12-30

作者简介: 程广萍(1965-), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向: 材料表面改性, 联系地址: 安徽省马鞍山市湖东路 59 号安徽工业大学材料科学与工程学院(243002), E-mail: chenggp@ahut.edu.cn