

MMA-MTMS 共聚物 /TiO₂ 杂化材料的制备与形态表征

王雪飞,姚洪伟,周艳丽

(青岛大学 化学化工与环境学院,山东 青岛 266071)

摘 要:以钛酸四异丙酯 (TTIP)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MTMS)为原料,用溶胶-凝胶法制备了一系列不同粒径的 TiO₂ 溶胶及不同 TiO₂ 含量的聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)/TiO₂ 杂化材料,通过动态激光光散射、红外吸收光谱、原子粒显微镜对 TiO₂ 溶胶及其杂化材料进行了表征。结果表明,当 H₂O 与 TTIP 的摩尔比在 1:1~22:1 时, TiO₂ 溶胶是稳定的, TiO₂ 在杂化材料中的分布是均匀的、无团聚现象。

关键词: TiO₂ 溶胶;杂化材料;甲基丙烯酸甲酯;甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷

中图分类号: O 631.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2008)02-0188-03

The preparation and surface morphology of poly(MMA-MTMS) /TiO₂ hybrid materials

WANG Xue-fei, YAO Hong-wei, ZHOU Yan-li

(College of Chemical Engineering and Environment, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Using TTIP, MMA and MTMS as raw materials A series of TiO₂ sol and poly [methyl methacrylate-copoly-3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate]-TiO₂ hybrid materials was synthesised by Sol-Gel method The sol of TiO₂ and its hybrid materials was characterized through FT-IR, DLS and AFM. The results indicated that when the mole ratio of H₂O / TTIP is 1:1~22:1, the sol of TiO₂ is stable and the dispersion of TiO₂ was uniformity in hybrid materials

Key words: TiO₂ sol; hybrid materials; MMA; MTMS

基于 TiO₂ 在宽范围 pH 值条件下的光化学稳定性、低成本和无污染^[1-3], TiO₂ 杂化材料相对于单体在高折光指数、非线性光学材料、光致变色和波导材料^[4-6]等具有更优良的性能,故 TiO₂ 及其杂化材料引起了人们很大的兴趣。

制备 TiO₂ 基杂化材料的方法,主要是溶胶-凝胶法。利用溶胶-凝胶法, Norio Nakayama 等^[7]制备出了聚(苯乙烯-马来酸酐)/TiO₂、聚苯乙烯/TiO₂ 杂化材料薄膜,其折光指数达到 1.83, JuiMing Yeh 等^[8]用聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸羟乙酯)研究了 TiO₂ 基杂化材料光学和热学特性。本文使用溶胶-凝胶法,制备了稳定的 TiO₂ 溶胶和聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)/TiO₂ 杂化材料,并利用动态激光光散射 (DLS)、红外吸收光谱 (FTIR) 和原子粒显微镜 (AFM) 分别对其

粒径、结构和形貌进行了分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四异丙酯 (TTIP) 为化学纯;异丙醇 (IPA)、浓盐酸、四氢呋喃 (THF)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MTMS)、偶氮二异丁腈 (AIBN) 均为分析纯;超纯水。

HPPS2001 马尔文 HPSS 纳米颗粒粒度分析仪; MAGNA-R550 型红外光谱仪; CSEM3000 型原子粒显微镜。

1.2 原料预处理

IPA、THF 及 MMA 在使用前经分子筛干燥后蒸馏。

1.3 实验方法

1.3.1 TiO₂ 溶胶的制备 室温下,于 150 mL 锥形

收稿日期: 2007-11-21

作者简介:王雪飞 (1982-),女,山东寿光人,青岛大学在读硕士研究生,师从姚洪伟副教授,从事有机无机纳米复合材料方面的研究。电话: 13869898480, E-mail: xue-151@163.com

瓶中,依次加入异丙醇和 TTIP 形成液 A,搅拌 10 min。异丙醇与超纯水、浓盐酸混合物形成液 B,搅拌均匀后,将液 B 滴加入液 A 中,滴加时间为 30 min,磁力搅拌 2 h,得到淡黄色透明的液体。

1.3.2 聚合物的合成 250 mL 四口烧瓶中,依次加入 40 g THF 和 0.02 g A BN 的混合物,氮气保护,机械搅拌 30 min,70 °C 下,滴加 20 g THF,0.04 g A BN,6 g MMA 和 6 g MTMS 的混合物,滴加时间为 2 h,反应 7 h 后,降温,停止反应。

1.3.3 TiO₂ 杂化材料的制备 100 mL 锥形瓶中,加入聚合物、THF、异丙醇和 TTIP 的混合物,磁力搅拌下,滴加 THF、异丙醇和盐酸水溶液的混合物,滴加 30 min,搅拌 4 h。

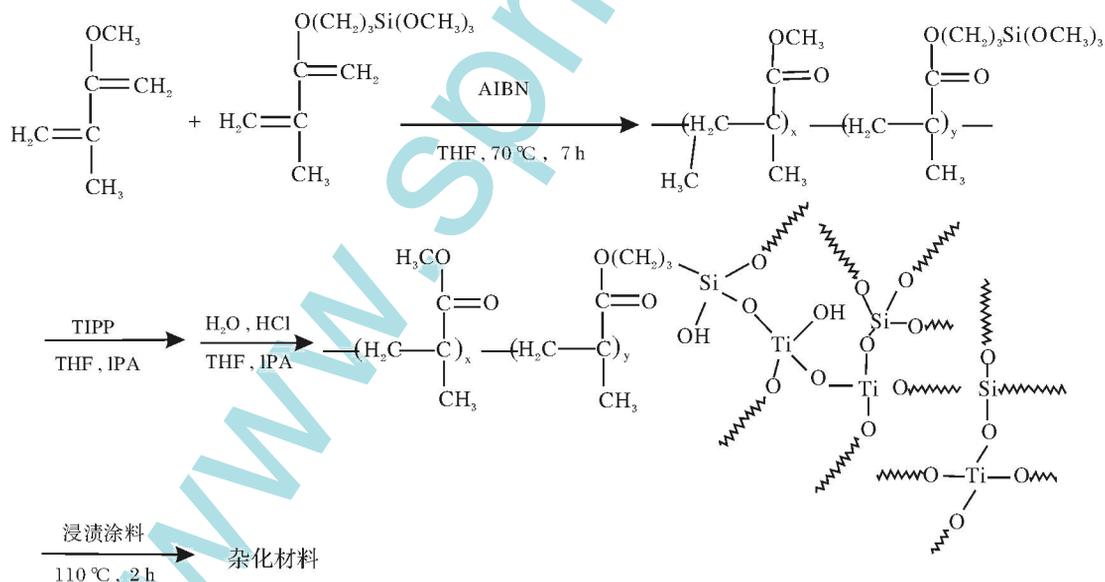
1.4 TiO₂ 溶胶和杂化材料的形貌分析

使用表面处理后的载玻片,采用浸渍提拉法进行。

2 结果和讨论

2.1 TiO₂ 溶胶中 TiO₂ 的粒径与水加入量的关系

TiO₂ 溶胶中 TiO₂ 的粒径与水加入量的关系见表 1。



2.3 不同 MMA / MTMS 质量比合成的聚合物对溶胶的影响

不同 MMA / MTMS 质量比合成的聚合物对溶胶的影响见表 2。由表 2 可知,在聚合物与 TiO₂ 质量比一定的条件下,随着 MMA / MTMS 比例的减小,溶胶外观逐渐变为半透明,溶胶更加稳定。这是因为随着 MTMS 含量的增加,可以裂解出更多的 Si—OH 与 Ti—OH 缩合,能更好地抑制相分离,对溶胶起到更好的稳定作用。

表 1 TiO₂ 溶胶中 TiO₂ 的粒径与水加入量的关系

Table 1 The relationship between the particle size of TiO₂ and H₂O added in TiO₂ sol

H ₂ O	TTIP 摩尔比	溶胶 D ₁ /nm	溶胶 D ₂ /nm
1	1	1.51	1.72
3	1	2.8	2.9
6	1	4.0	4.1
10	1	3	5
22	1	4	9
39	1	6	出现沉淀

注: D₁ 为放置 1 d 后的粒径; D₂ 为 20 d 后的粒径。

由表 1 可知,溶胶中 TiO₂ 的粒径随着 H₂O 与钛酸四异丙酯比例的增大而增大。这是由于随着 H₂O 加入量的增加,钛酸四异丙酯的水解速度加快,使得生成的 TiO₂ 的粒径增大,但当比例超过 22 1 时,溶胶不稳定,出现白色沉淀。

2.2 杂化材料的形成机理

A BN 引发 MMA 与 MTMS 聚合,MTMS 为硅烷偶联剂,含有 Si—O—C,可水解成 Si—OH。杂化材料的合成是以 THF 和 IPA 为混合溶剂,盐酸水溶液存在下,TTIP 首先裂解成 Ti—OH, Si—O—C 随后裂解成 Si—OH,110 °C 加热后,Ti—OH 和 Si—OH 缩合,生成杂化材料,其具体过程如下:

表 2 不同 MMA / MTMS 质量比合成的聚合物对溶胶的影响

Table 2 Effect of weight ratios of MMA to MTMS polymer synthesized on sol

样品名称	MMA / MTMS 质量比	聚合物 / TiO ₂ 质量比	溶胶外观	溶胶稳定性
T1	7 / 3	1 / 2	浑浊,乳白色	出现白色沉淀
T2	6 / 4	1 / 2	浑浊,乳白色	更加浑浊
T3	5 / 5	1 / 2	乳浊,半透明	乳浊,半透明

注: 搅拌 2 h 后; 放置 1 d 后。

2.4 TiO_2 与聚合物的比例对溶胶的影响

TiO_2 与聚合物的比例对溶胶的影响见表 3。

表 3 TiO_2 与聚合物的比例对溶胶的影响

Table 3 Effect of the weight ratio of polymer to TiO_2 on sol

样品名称	TiO_2 聚合物 质量比	H_2O TPP 摩尔比	溶胶	
			D_3 /nm	外观
T11	1 1	4 1	-	浑浊,乳白色,不透明
T21	2 1	4 1	5.5	乳液,半透明
T41	4 1	4 1	7.9	乳液,透明
T101	10 1	4 1	8.6	透明

注: 采用 MMA/MIMS 质量比为 5:5 的聚合物; 搅拌 2 h 后的粒径。

由表 3 可知,在 H_2O 与 TPP 比例一定的情况下, TiO_2 粒径随着 TiO_2 与聚合物比例的增大而增大,外观逐渐变透明,这是由于随着聚合物比例的减少,聚合物对 TiO_2 的包覆作用减少,使生成的 TiO_2 的粒径增大。

2.5 TiO_2 溶胶和 TiO_2 杂化材料的红外表征

图 2 为 TiO_2 溶胶和 TiO_2 复合材料的红外表征图。

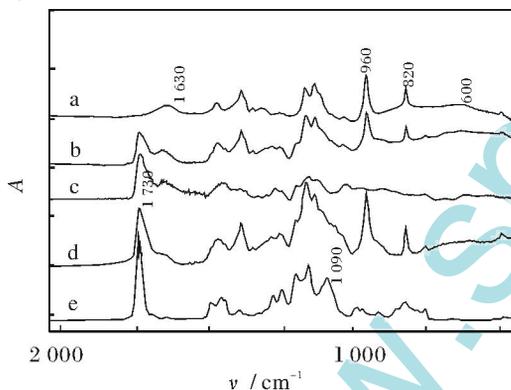


图 2 FTR 红外吸收光谱

Fig 2 Absorption spectra FTR

a TiO_2 溶胶; b T101; c T101 加热后;
d 聚合物水解后; e 聚合物

图 2b、c、d、e 中波数 1730 cm^{-1} 处是聚合物中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动谱带; a、b、c 中波数 1630 cm^{-1} 处有吸收谱带,而在 e 中没有出现,这不是未反应的 MMA 的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动谱带,这可能是 TiO_2 的吸收谱带^[9]; d 是单独水解聚合物的谱图,与 e 相比较,聚合物在波数 960 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} 出现了新谱带,这是 $\text{Si}-\text{OH}$ 的振动谱带,波数 1090 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$) 消失,说明聚合物 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 裂解成了 $\text{Si}-\text{OH}$; a 在波数 960 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} 的吸收谱带是 $\text{Ti}-\text{OH}$ 的振动谱带。复合材料加热后, c 中这两个吸收谱带消失,说明 $\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\text{Ti}-\text{OH}$ 缩合成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 杂化材料形成。

2.6 TiO_2 杂化材料的形貌表征

TiO_2 杂化材料的形貌表征见图 3、图 4。

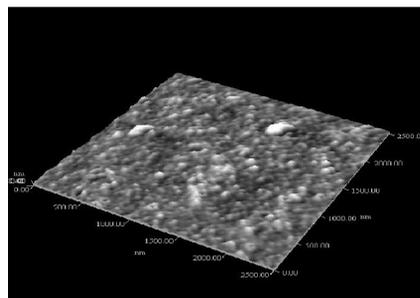


图 3 样品 T21 的原子粒显微镜图片

Fig 3 AFM of the surface of T21

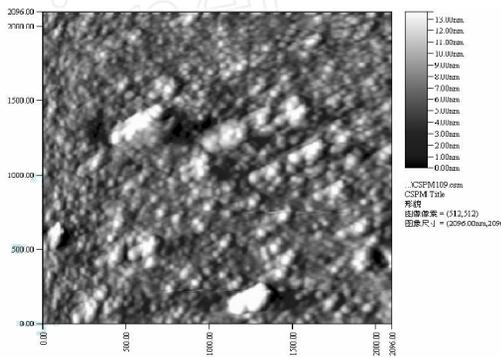


图 4 样品 T101 的原子粒显微镜照片

Fig 4 AFM of the surface of T101

由图 3 和图 4 可知, TiO_2 粒子为球形,分布单一, TiO_2 与聚合物已形成连续相,随着 TiO_2 与聚合物比例的增大,可看到更多的 TiO_2 球形粒子,但生成的复合材料的表面平整度有所降低。

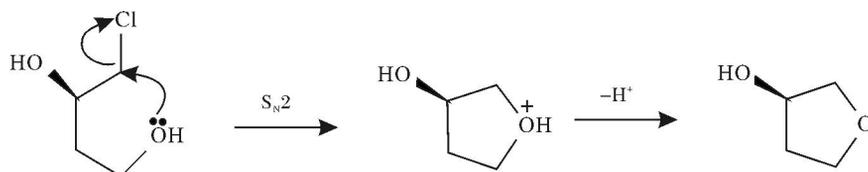
3 结论

(1) 以 TPP、MMA、MIMS 为原料,用溶胶-凝胶法制备了稳定的 TiO_2 溶胶和聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)/ TiO_2 杂化材料,通过改变 H_2O /聚合物的摩尔比,制备了不同粒径的 TiO_2 溶胶,粒径不超过 10 nm,当 H_2O 与聚合物的摩尔比大于 22:1 时,制备的 TiO_2 溶胶不再稳定。

(2) 通过改变 TiO_2 聚合物的质量比,制备出了不同 TiO_2 含量的杂化材料。FTIR 红外吸收光谱验证了 TiO_2 溶胶和 TiO_2 复合材料的生成,AFM 原子粒显微镜图片证明生成了连续相的 TiO_2 复合材料, TiO_2 粒子为球形,分布均匀、无团聚现象。此方法制备的复合材料薄膜具有高度透明性,可用于光学薄膜材料,并可进一步对其折光指数进行研究。

参考文献:

[1] Konstantinou I K, Albanis T A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic (下转第 194 页)



3 结论

(1) 以 (S)-4-氯-3-羟基丁酸乙酯为原料, 经过四氢呋喃-NaBH₄ 体系还原和环化两步反应, 合成了治疗艾滋病药物的重要中间体 (S)-3-羟基四氢呋喃, 产品纯度 99.3%, 光学含量 96.3%, 总收率 75.2%。该方法操作简单, 收率稳定, 有效控制了副反应的发生。

(2) 产品经元素分析、红外光谱、核磁和质谱等分析手段确定了化学结构。

参考文献:

- [1] 孙万儒. 手性化合物的生物合成与转化 [J]. 化工科技市场, 2003, 26(6): 5-7.
- [2] 徐雅妮, 张凤宝, 王燕, 等. 手性化合物拆分方法的研究进展 [J]. 天津化工, 2002(6): 20-22.
- [3] 苟劲, 刘永红, 徐红, 等. 不对称氢化反应技术在药物合成中的应用研究 [J]. 重庆工学院学报, 2006, 20(5): 136-142.
- [4] Thompson Wayne J, Ghosh Arun K, Lee Hee Yoon, et al. HIV protease inhibitors: EP, 1001969 [P]. 2000-05-24.
- [5] Wayne J Arunk, Hee Yoon Joel R. HIV protease inhibitors: EP, 0539192 [P]. 1993-04-28.
- [6] Michael R Hale, Roger D Tung, Christopher T Baker, Andrew spaltenstein. Prodrugs of a spartyl protease inhibitors: US, 6436989 [P]. 2002-08-20.
- [7] Yuasa, Yoshifumi, Hiratsuka-shi. Process for preparing optically active 3-hydroxy furan compounds: EP, 0761663 [P]. 1997-03-12.
- [8] Koichi Kinoshita, Tadashi Moroshima, Yoshifumi Yanagida, et al. Process for the preparation of 3-hydroxytetrahydrofuran: US, 6359155 [P]. 2002-03-19.
- [9] Tom io Yamakawa, Mitsuo Masaki, Hiroyuki Nohira. A new reduction of some carboxylic esters with sodium borohydride and zinc chloride in the presence of a tertiary amine [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1991, 64: 2730-2734.
- [6] Biteau J, Chaput F, Lahlil K, et al. Large and stable refractive index change in photochromic hybrid materials [J]. Chem Mater, 1998, 10: 1945-1950.
- [7] Norio Nakayama, Toyoharu Hayashi. Preparation and characterization of TiO₂ and polymer nanocomposite films with high refractive index [J]. J Applied Polymer Science, 2007, 105: 3662-3672.
- [8] Jui Ming Yeh, Chang Jian Weng, Kuan-Yeh Huang, et al. Thermal and optical properties of PMMA-titania hybrid materials prepared by Sol-gel approach with HEMA as coupling agent [J]. J Applied Polymer Science, 2004, 94: 400-405.
- [9] Long Hua Lee, Wen-Chang Chen. High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania materials [J]. Chem Mater, 2001, 13(3): 1137-1142.

(上接第 190 页)

and mechanistic investigations [J]. A Review Appl Catal B Environ, 2004, 49: 1-14.

- [2] Kiriakidou F, Kondarides D I, Verykios X E. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azodyes [J]. Catal Today, 1999, 54: 19-30.
- [3] Zielinska B, Grzechulska J, Grznil B, et al. Photocatalytic degradation of reactive black 5 e a comparison between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 photocatalysts [J]. Appl Catal B Environ, 2001, 35: 1-7.
- [4] Papadimitrakopoulou P, Wisniecki P, Bhagvagar D. Mechanically attrited silicon for high refractive index nanocomposites [J]. Chem Mater, 1997, 9: 2928-2933.
- [5] Yoshida M, Prasad P N. Sol-Gel-processed SiO₂/TiO₂/poly(vinylpyrrolidone) composite materials for optical waveguides [J]. Chem Mater, 1996, 8: 235-241.

- [6] Biteau J, Chaput F, Lahlil K, et al. Large and stable refractive index change in photochromic hybrid materials [J]. Chem Mater, 1998, 10: 1945-1950.
- [7] Norio Nakayama, Toyoharu Hayashi. Preparation and characterization of TiO₂ and polymer nanocomposite films with high refractive index [J]. J Applied Polymer Science, 2007, 105: 3662-3672.
- [8] Jui Ming Yeh, Chang Jian Weng, Kuan-Yeh Huang, et al. Thermal and optical properties of PMMA-titania hybrid materials prepared by Sol-gel approach with HEMA as coupling agent [J]. J Applied Polymer Science, 2004, 94: 400-405.
- [9] Long Hua Lee, Wen-Chang Chen. High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania materials [J]. Chem Mater, 2001, 13(3): 1137-1142.