

PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子的制备及初步应用研究

王 璧 徐瑞芬 丁雪佳*

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用原位乳液聚合法, 用经硅烷偶联剂处理过的纳米 TiO₂, 与 MMA 单体混合, 合成 PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子。探讨了 TiO₂ 表面改性机理, 并用 TG、IR、DSC 等对产物进行了表征, 表明纳米 TiO₂ 被包覆在聚合物 PMMA 中。将复合粒子加入紫外光固化涂料, 制得复合涂膜。由原子力显微镜照片分析, 制备的 PMMA/ TiO₂ 复合粒子平均粒径约为 75 nm。分别在涂膜中添加等量的纳米 TiO₂ 和 PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子, 制成两张复合涂膜, 比较发现 PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子在涂膜中的分散情况优于纳米 TiO₂, 呈现良好的纳米级分散, 明显改善了 TiO₂ 与涂膜的相容性, 从而提高了涂膜的硬度及涂膜与基材的附着力。

关键词: 原位乳液聚合; 纳米复合材料; 紫外光固化涂料

中图分类号: O631; TQ32

引言

以聚合物为载体的无机纳米复合材料综合了无机、有机和纳米材料的优良特性, 在光学、电子学、机械和生物学等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。而将纳米复合材料用于涂料中制备纳米涂料, 可使涂料获得多种特殊性能, 如提高涂料的耐老化性、附着力、柔韧性等。原位乳液聚合法^[3]因具有反应条件温和、分散效果良好等优点, 适于制备有机/无机纳米复合材料。目前该法广泛用于制备有机/无机 SiO₂ 复合材料^[4-5]。紫外光固化涂料(UVCC)则以能耗低、适于热敏基材、无污染、成膜速度快、涂膜质量高等许多传统涂料无法比拟的优点而获得迅猛发展。在纳米 SiO₂ 对紫外光固化体系的影响^[6]方面已有较多的研究, 对纳米 TiO₂ 在紫外光固化体系中的研究尚未见有相关文献报道。

本文采用原位乳液聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/ TiO₂ 纳米复合粒子, 再将该复合粒子加入紫外光固化涂料中, 制备纳米复合涂料。由于聚甲基丙烯酸甲酯对纳米 TiO₂ 的包覆, 使得纳米复合粒子在紫外光固化体系中的相容性提高, 达到增强涂膜性能的目的。

收稿日期: 2005-09-20

基金项目: 北京市教委重点学科建设基金(JD100100526)

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: dingxj@mail.buct.edu.cn

1 实验

1.1 主要原料及仪器

纳米 TiO₂: 金红石型, 平均粒径 24 nm, 化大天瑞纳米材料有限公司; 甲基丙烯酸甲酯(MMA): 化学纯, 北京化工厂; 硅烷偶联剂: KH-570, 工业级, 南京裕德恒偶联剂厂; 过硫酸铵、十二烷基磺酸钠(SDS): 分析纯, 天津市天大化工实验厂; OP-10: 市售; 齐聚物: 聚氨酯丙烯酸酯 6173, 江苏三木集团公司; 活性单体: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP-TA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA), 天津天骄化工有限公司; UV-184 光引发剂: 1-羟基环己基苯基甲酮, 常州华钛化学有限公司; KQ-250DB 数控超声波仪: 昆山市超声波仪器有限公司; 紫外固化箱: 蓝天特灯公司。

1.2 硅烷偶联剂处理 TiO₂

将适量二氧化钛置于烧杯中, 加入去离子水及分散剂, 先进行预分散, 再用盐酸调节浆液的 pH 值为 6^[7], 加入偶联剂 KH-570(质量分数为 1%), 转移至超声波清洗器中, 30 超声搅拌 2 h。过滤, 将过滤得到的纳米 TiO₂ 用二氯甲烷作为洗涤液对产物进行索氏抽提, 除去未参与反应的偶联剂, 经干燥、研磨, 得改性后的纳米二氧化钛粉体。

1.3 PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子的制备

将甲基丙烯酸甲酯预先进行减压蒸馏。在带有回流冷凝管、搅拌器、温度计和滴液漏斗的 250 mL 圆底烧瓶中, 在超声高速搅拌下加入 50 mL 去离子

水、5 g 改性后的纳米 TiO₂、0.05 g SDS 和 0.05 g OP-10。加热,待温度升至 75 ℃,加入 0.15 g 引发剂过硫酸铵。搅拌 10 min 后开始滴加单体 14 g,约 2 h 滴完。滴加完毕后,保温 30 min,以保证反应完全(转化率约为 90%)。反应完毕,用氨水调节 pH 值在 7~8,迅速冷却至常温,减压过滤,用蒸馏水洗涤滤饼 3~4 次。将产物放入真空干燥箱 24 h 以上,控制温度为 50 ℃ 左右,除去小分子和水,以保证产物性质不受影响。所得产物为白色疏松块状物,研磨后即得纳米复合粒子。

1.4 聚合产物在紫外光固化涂料中的应用

1.4.1 复合涂膜的制备 将齐聚物聚氨酯丙烯酸酯 6173、活性单体 TMPTA 和 HDDA、溶剂丙酮和异丙醇、PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子(质量分数为 2%)依次放入三口烧瓶,搅拌 24 h 后加入光引发剂、流平剂和消泡剂等助剂,得到稳定的紫外光固化涂料,涂于三醋酸纤维素(TAC)薄膜上,在紫外光固

仪上进行固化,制得纳米 PMMA/ TiO₂ 复合涂膜。

1.4.2 性能测试 硬度测试按 GB 6739—86 法测定;附着力测试按 GB 9286—88 划格法测定。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 的改性结果

紫外光固化体系是由齐聚物、丙烯酸酯单体和光引发剂等组成,是疏水性的。纳米 TiO₂ 表面含有许多—OH,为亲水性,所以纳米 TiO₂ 在紫外光固化体系中的相容性不是很好,影响涂料的稳定性。因此需对纳米粒子表面进行改性,使其由亲水的转变为亲油的,提高与有机体系的相容性;在纳米 TiO₂ 粒子表面接枝上可反应的官能团,利用原位乳液聚合反应将甲基丙烯酸甲酯单体与纳米粒子的不饱和基团共聚,使纳米 TiO₂ 粒子接枝到 PMMA 链上。硅烷偶联剂 KH-570 对 TiO₂ 的表面改性反应如图 1 所示^[8]。

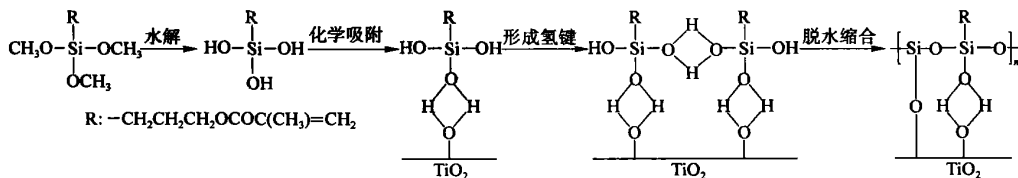


图 1 纳米粒子表面改性反应

Fig. 1 Reaction scheme for modification of TiO₂

KH570 通过硅氧烷键水解的硅醇与 TiO₂ 颗粒表面上的—OH 形成氢键,再通过加热干燥发生脱水反应形成部分共价键,最终使得 TiO₂ 表面被硅烷所覆盖,使亲水性的—OH 转变为疏水的酯基,并且带上可以进一步参与反应的不饱和双键。

为了定性表征改性后纳米 TiO₂ 的表面组成,对改性纳米粒子进行了红外光谱分析,谱图如图 2 所示。图中 560.46 cm⁻¹ 处的强吸收峰为含钛化合物的特征峰;而 3428.53 cm⁻¹ 处的强、宽峰为 O—H 的

伸缩振动峰。它可能是 TiO₂ 颗粒表面或硅醇中的—OH 残留。2924.53 cm⁻¹ 和 2853.77 cm⁻¹ 两处吸收峰为—CH₂—的特征吸收峰,1629.36 cm⁻¹ 处出现的峰为 C=C 的伸缩振动峰,这个 C=C 双键是来源于硅烷偶联剂。由于纳米粒子经预先处理将表面物理吸附的偶联剂脱除,表明硅烷偶联剂已接在纳米 TiO₂ 粒子表面上。

2.2 纳米 PMMA/ TiO₂ 复合粒子的表征

2.2.1 热重分析 TG 分别对 PMMA 和纳米 PMMA/ TiO₂ 复合粒子做热重分析,如图 3 所示,PMMA 在温度达到 160 ℃ 左右开始发生热分解,到 280 ℃ 则完全分解;而由纳米 PMMA/ TiO₂ 复合粒子的热失重曲线可知,在 280 ℃ 之前失重很少,且当失重约 88% 后,复合粒子不再随着温度的升高而继续失重。这一现象表明,纳米 TiO₂ 与 MMA 单体发生共聚后,使 PMMA 的热稳定性有了明显的提高。纳米 PMMA/ TiO₂ 复合粒子在 600 ℃ 灼烧后的最终残留质量分数为 12.09%,该值与 TiO₂ 在复合粒子

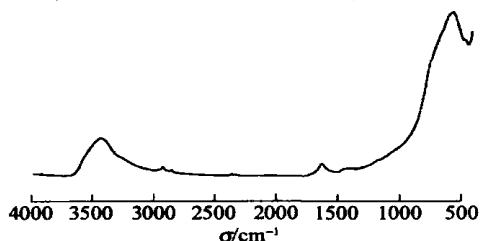


图 2 经硅烷偶联剂表面改性后的 TiO₂ 红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of nano-TiO₂ modified by silane coupler KH-570

中的含量相符。

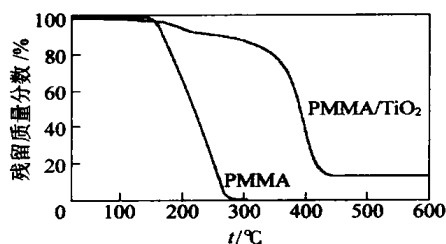


图3 纯PMMA和纳米PMMA/TiO₂复合粒子热重分析曲线

Fig. 3 TG curves of pure TiO₂ and PMMA/TiO₂ nano-composite particles

2.2.2 红外光谱分析 IR 图4为纳米PMMA/TiO₂复合粒子的红外光谱图。由图可见,图中1635.57 cm⁻¹处的C=C特征峰变弱,表明MMA及KH-570改性后TiO₂上的双键已发生聚合;而图中559.52 cm⁻¹处的含钛化合物的特征峰也很弱,说明TiO₂颗粒被包覆在聚合物中。

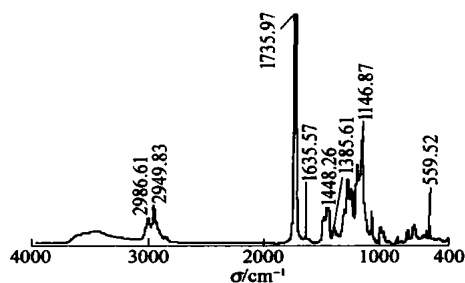


图4 纳米PMMA/TiO₂复合粒子的红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of PMMA/TiO₂ nano-composite particles

PMMA在TiO₂表面的聚合反应机理为改性后的纳米TiO₂粉体表面上含有不饱和双键的KH-570分子,提高了亲油性,因此可以作为亲油性共聚单体参加聚合反应,在水介质中通过乳化剂将改性后的纳米TiO₂粉体进行分散,当单体及引发剂加入以后,引发剂分解的自由基扩散到胶束内部,引发表面双键及扩散进入胶束内的MMA上的双键聚合或共聚,由于单体MMA是逐步加入并且逐步进入聚合物胶束内,从而使PMMA聚合物包覆在粒子表面^[8]。

2.2.3 差示扫描量热分析 DSC 图5为纯PMMA样品(A)及PMMA/TiO₂纳米复合粒子(B)的DSC曲线。由DSC曲线可见,纯PMMA的T_g为102.2,而PMMA/TiO₂纳米复合粒子的T_g为114.1,说明TiO₂的存在改变了PMMA的热行为。

2.3 纳米TiO₂与PMMA/TiO₂纳米复合粒子对紫外光固化涂料涂膜性能的影响

图6a、b分别为纳米TiO₂紫外光固化涂料和PMMA/TiO₂纳米复合粒子的紫外光固化涂料的涂膜原子力显微镜照片,其中两张涂膜中的粒子质量

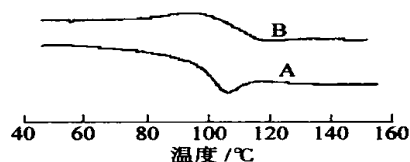


图5 PMMA(A)和PMMA/TiO₂纳米复合粒子(B)的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PMMA (A) and PMMA/TiO₂ nano-composite particles (B)

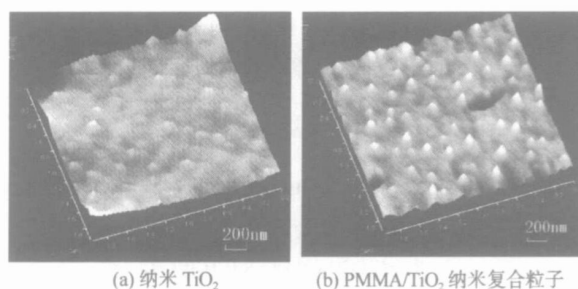


图6 紫外光复合涂膜的原子力显微镜照片

Fig. 6 AFM image of UV-curable coating film

分数相等。由图6a可见,纳米粒子颗粒甚少,且多数以团聚体分散在涂膜中,平均粒径约为140 nm,无法发挥纳米粒子应有的作用。而PMMA/TiO₂纳米复合粒子则在涂膜中呈现良好分散状态,平均粒径约为75 nm,为纳米级。图6b涂层中的粒子密度要远大于图6a,说明PMMA/TiO₂纳米复合粒子增强了粒子与涂层的相容性。

表1 纳米TiO₂与PMMA/TiO₂纳米复合粒子对紫外光固化涂料涂膜性能的影响

Table 1 Properties of UV-curable coating film

UV 固化涂料中的添加材料	硬度	附着力
纳米TiO ₂	2H	60%
PMMA/TiO ₂ 纳米复合粒子	5H	95%

如表1所示,相对于相同含量的纳米TiO₂,复合粒子涂膜的硬度及附着力都有大幅度提高。纳米微粒对涂膜硬度的影响与纳米微粒在涂料中的分散程度有关。由图6b可见,纳米粒子在涂膜中呈现均匀的分散,与有机材料的比界面大,结合力强,对有

机材料如同刚性链条一样起着增强作用,因此相容性的提高有助于提高有机材料即紫外涂膜的硬度。紫外光固化涂膜的附着力则受各种因素的影响,诸如:涂料的组成、基材的属性等。而涂膜在基材上附着力差的内在因素主要是由于在紫外光固化过程中,涂料本身的体积收缩,以及涂料和基材的膨胀系数不同,所造成的残存内应力,对附着力有破坏作用。由于纳米粒子的微观结构,PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子的加入降低了这种残存内应力,从而提高了涂膜与基材的附着力^[9]。

3 结论

(1) 纳米 TiO₂ 颗粒经硅烷偶联剂处理后, TiO₂ 表面接枝上了带不饱和 C=C 双键的可聚合基团,将其与甲基丙烯酸甲酯共聚可以使其接枝到高分子链上并被 PMMA 包覆,得到 PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子,其平均粒径在 75 nm 左右。PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子对有机物酯类组成的紫外光固化涂料组分有更好的相容性。

(2) 在紫外光固化涂料体系中加入 PMMA/ TiO₂ 纳米复合粒子可提高涂膜的硬度及与基材的

附着力。

参 考 文 献

- [1] Wirnsberger G, Stucky G D. Microring lasing from dye-doped silica/ block copolymer nanocomposites [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12: 2525 - 2527.
- [2] 徐国材,张立德. 纳米复合材料[M]. 北京:北京化学工业出版社, 2002, 9 - 10.
- [3] 任杰,刘艳. 聚合物基有机-无机纳米复合材料研究及应用前景[J]. *材料导报*, 2003(2): 60.
- [4] 钱家盛,陈晓明,何平笙. PMMA/ nano-SiO₂ 纳米复合材料的制备和表征[J]. *应用化学*, 2003(12): 1200 - 1203.
- [5] 童筱莉,邬润德,王锐兰. 聚丙烯酸原位乳液聚合包覆 SiO₂ 的研究[J]. *有机硅材料*, 2002(4): 1 - 4.
- [6] 徐国材,李爱元. 纳米 SiO₂ 对紫外光固化体系性质的影响[J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2003(6): 53 - 56.
- [7] 王国宏,李定成. 纳米 TiO₂ 的表面改性研究[J]. *化工时刊*, 2004(4): 26.
- [8] 杜仕国. 硅烷偶联剂的性能与应用[J]. *河北化工*, 1994(4): 35 - 39.
- [9] 徐国材,邢宏龙,阎凡飞. 纳米 SiO₂ 在紫外光固化涂料中的应用[J]. *涂料工业*, 1999(7): 4.

Preparation and preliminary study of applications of poly(methylmethacrylate)/ titania nano-composite particles

WANG Bi XU Rui-fen DING Xue-jia

(The Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymers of Beijing Municipality, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Poly(methyl methacrylate)/ titania (PMMA/ TiO₂) nano-composite particles have been synthesized by in-situ emulsion polymerization of MMA using nano-TiO₂ treated with KH-570. The mechanism of modification was studied. The surfaces of nano-TiO₂ particles were changed from hydrophilic to hydrophobic, and active organic functional groups were grafted onto the surfaces of the particles. Thermogravimetry (TG), infrared (IR) spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC) were used to characterize the nano-composite particles. The results showed that nano-TiO₂ was coated with PMMA. The nano-composite particles were mixed with a UV-curable coating in order to prepare a composite coating film. An atomic force microscopy (AFM) image of the film revealed a fine dispersion with an average particle size of 75 nm. PMMA/ TiO₂ has better compatibility with the UV-curable coating components than pure nano-TiO₂. As a result, both the hardness of the film and the adhesion with the substrate are enhanced.

Key words: in-situ emulsion polymerization; nano-composite particles; UV-curable coating