

文章编号: CN31-1363(2000)01-0045-05

纳米 TiO_2 的高分子“锚定位”包覆

王世兴, 王命泰, 雷 勇, 李广海, 张立德

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘 要: 通过多组分溶液的原位合成方法, 成功地制备了 TiO_2 / 聚苯乙烯-马来酸酐 (PSMA) 纳米复合材料. 红外谱图 (IR) 分析了这种材料的化学构成, 证明纳米 TiO_2 与高分子是以共价键的形式存在. 随着反应条件的改变, 透射电镜 (TEM) 观察到了纳米 TiO_2 在复合物中有规律的形貌变化. 综合实验结果, 提出高分子“锚定位”包覆的作用模型, 形象地说明了这种材料以三维网络、纳米晶 TiO_2 微相分离的形式存在, 同时 TiO_2 颗粒的团聚几率在相当大程度上得以降低. 结合 X 射线衍射, 还确定出了复合物中纳米 TiO_2 的锐钛矿型结构.

关 键 词: 共价键; “锚定位”包覆; TiO_2 锐钛矿相

中图分类号: TE 323 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知, 苯乙烯与马来酸酐以交替式共聚, 形成有高度规整结构的苯乙烯-马来酸酐共聚物 (PSMA)^[1], 其主链上带有高度规整的酸酐功能团, 为异质复合及包覆提供了一个三维有序的空间. 目前, 无机/有机高分子多组分复合材料或杂化材料已见报道^[2~4]. 这种材料兼具无机和有机的特点, 同时也能体现出单一组分所不具备的一些优良性能. 通过控制复合体系中各组分的含量, 可实现在纳米级上用高分子改性无机材料 (如弹性、透明度或特殊的光吸收、介电性质等), 也可用无机纳米材料改性高分子 (如大的比表面积、高的表面活性等^[5]). 在所研究的材料中, 纳米 TiO_2 由于技术上的重要性在多方面得到应用, 作为催化剂能大大提高活性, 作为传感器可提高敏感度, 以及有特殊的物理化学、光学性质^[5]. 但它的易团聚性仍是一个很严重的问题, 本文就此提出解决方案, 利用高分子的功能团键连、“锚定位” TiO_2 纳米颗粒, 阻止其团聚, 并对各种影响因素进行了讨论.

2 实验

2.1 样品制备

采用苯乙烯、马来酸酐为原料, 通过溶液聚合, 合成了苯乙烯-马来酸酐共聚物 (PSMA), 这在其它文献中已有详细描述^[1], 其化学结构如图 1 所示.

制备 TiO_2 / 聚苯乙烯-马来酸酐纳米复合物的具体过程为: PSMA 溶解在四氢呋喃里, 40°C 搅拌一夜. 将去离子水和乙酰丙酮滴加到高分子溶液里, 再滴加浓盐酸调节其溶液 pH 值在 1.7 左右, 这里乙酰丙酮用来减缓钛酸丁酯 (化学式为 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$) 的水解速率,

收稿日期: 1999-04-09, 收到修改稿日期: 1999-04-24

作者简介: 王世兴, 男, 1974 年生, 博士研究生

而浓盐酸则用来水解酸化 PSMA 同时也抑制 $\text{Ti}(\text{OBu}-n)_4$ 的水解. 20min 后, 将已溶解在四氢呋喃里的 $\text{Ti}(\text{OBu}-n)_4$ 滴加到上述溶液里. 在 $58\sim 60^\circ\text{C}$ 搅拌数小时后, 将匀质复合物用胶带纸密封, 在常温下放置. 4 天后, 在胶带上扎若干小眼, 于 40°C 烘箱有流动空气的氛围中干燥陈化, 一个单片、略带裂纹的 TiO_2/PSMA 合成物便获得了. 样品在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 真空环境下干燥 2 天.

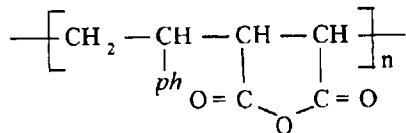


图 1 聚苯乙烯-马来酸酐交替共聚物的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of the alternating copolymer consisting of styrene and maleic anhydride

2.2 样品表征

样品的傅里叶红外光谱是在 Nicolet Magna-IRTM 750 光谱仪上 (最大分辨率 0.1cm^{-1}) 测量的, 在测量前于 80°C 真空环境下干燥两天, 与 KBr 小球一起压成透明膜进行测试. 透射电镜测试采用 JEOL-200CX 型电镜, 操作电压为 160kV , 最大放大倍数 10 万, 样品被研磨成粉末, 分散于乙醇里后滴到铜网上. X 射线衍射在 D/Max 衍射仪上进行, 粉末样品被压附在毛玻璃片上.

3 结果和讨论

3.1 IR 分析

红外 (IR) 光谱分析在固体物理研究、材料性质测试中具有重要应用, 它可以通过分析化学键的振动来了解物质的结构. 样品表面吸附了空气中的水, 这从 IR 谱图中 1620cm^{-1} 处的吸收带, 特别是 3500cm^{-1} 左右的吸收带可以看出. 图 2(a) 是 TiO_2 的 IR 谱图, 约在 $650\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围有一个强而宽的吸收带, 由 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 基团的振动引起^[6], 是二氧化钛的特征吸收带. 图 2(b) 是 PSMA/TiO_2 复合物的 IR 谱, 很显然它兼有酸化 PSMA 和 TiO_2 的 IR 信息. 700cm^{-1} 处的带作为内标抵消测量误差. 1858 与 1778cm^{-1} 处的吸收带是标准马来酸酐共聚物的特征带, 分别由部分马来酸酐的非对称、对称的 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 引起^[7], 而酸酐的 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 引起 1214cm^{-1} 处的带. 1710cm^{-1} 处的吸收带归于羧酸基团的 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ ^[8]. 羧酸基团在 3000cm^{-1} 附近显示了非常宽、强的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动吸收^[9]. 约 1541cm^{-1} 处的带对应于 $\text{Ti}(\text{OBu}-n)_4$ 与马来酸的反应物中键连 Ti 的丙烯酸基团^[4].

$\text{Ti}(\text{OBu}-n)_4$ 前驱体和 PSMA 一起溶解于 THF, 它们同时水解. 鉴于上述分析, 丙烯酸

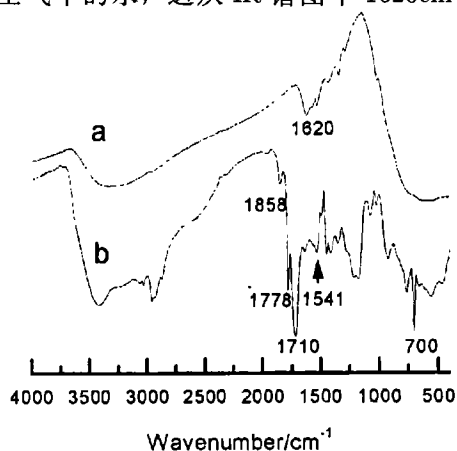


图 2 FT-IR 谱 (a) TiO_2 ; (b) TiO_2/PSMA 纳米复合物

Fig. 2 FT-IR spectra of TiO_2 (a) and TiO_2/PSMA nanocomposites (b)

基团的形成源于在溶胶凝胶过程中没有缩合的 Ti-OH 和马来酸之间的反应, 因此 TiO_2 与 PSMA 是以共价键的形式结合在一起的.

3.2 TEM 观察

图 3 是样品微结构的透射电镜 (TEM) 明场像. 把样品标为 $\text{TiO}_2/\text{PSMA-X}$, 这里的 X 指 $\text{Ti}(\text{OBu-}n)_4$ 在反应物中所占的重量百分比. 从图 3(a)~3(c) 可以看出, TiO_2 纳米颗粒在复合物高分子中分散得很好. 图 3(c) 的电子衍射与纳米晶 TiO_2 的锐钛矿相很类似^[10]. TiO_2 颗粒的平均尺寸与 X 的值密切相关. 通过在溶胶-凝胶过程中对 X 的控制, TiO_2 颗粒的平均尺寸在图 3(a)~3(c) 分别是 18nm、20nm 和 30nm. 正如图 3(c) 所看到的, 颗粒尺寸的增加归于 TiO_2 的团聚. 有如下解释: (1) 溶剂的水解、加速效应在高 X 值的情况下显得更加明显, TiO_2 颗粒在较大尺寸范围内得以形成; (2) 在一定的温度下, 多组分反应溶液中相邻的颗粒相遇, 并组成新的较大的颗粒. 此机制是可能的, 它在解释高分子混合物中的脆性-延展性转变问题上成功的^[2]. X 在反应剂的含量越高, 由于无机网络密度的增加, 相邻颗粒相遇并团聚的机率越大. 当然, 前一个是主要原因, 其中高分子的“锚定位效应”发挥了重要作用, 这将在下面提到. 显然, 这种团聚的趋势将随着 X 的增加而继续.

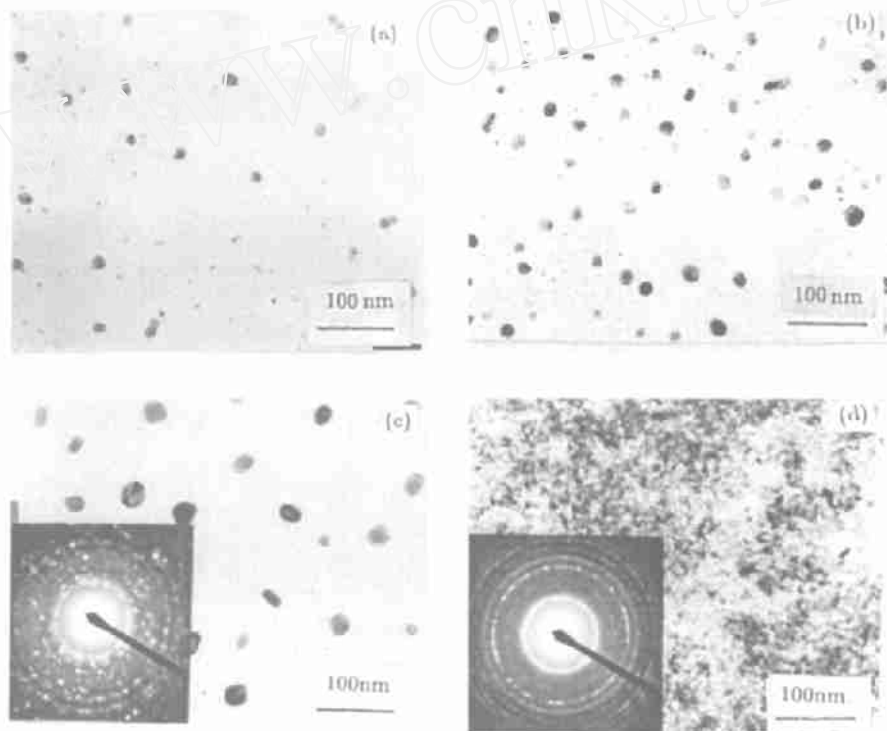


图 3 不同 X 的 TiO_2/PSMA 纳米复合物、混合物的透射电镜照片

Fig. 3 TEM image of the TiO_2/PSMA nanocomposites with different additional content of X as well as the mixture

(a) $X=43.4\%$; (b) $X=51.6\%$; (c) $X=77.3\%$, as well as its electron diffraction; (d) Pure TiO_2 blended in PSMA (content of TiO_2 is 25%), as well as its electron diffraction

$\text{Ti}(\text{OH})_4$ 之间以及 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 与 $\text{Ti}(\text{OH})_n (n < 4)$ (与高分子通过化学共价键连结) 之间的连

续缩合反应构成了无机网络. 通过 $\text{Ti}(\text{OBU-}n)_4$ 在 PSMA 基质中的水解及它们之间的原位缩合, 高分子基质将 TiO_2 颗粒包覆并阻止它形成大的团聚, 即相邻颗粒之间由于高分子的空间位阻而难以相遇. 用“蛋糕-花生米”模型可以很清楚地说明这种纳米复合材料的构成, 这里“蛋糕”指高分子, 而镶嵌在“蛋糕”里的“花生米”指 TiO_2 颗粒, 高分子的功能团使得 TiO_2 纳米尺寸的分子聚集体定位. 将这种现象称为“锚定位效应”, 即 TiO_2 颗粒被抛锚定位在 PSMA 基质中. 这种 TiO_2 /PSMA 纳米复合材料的结构如下图 4 所示.

为了区别纳米 TiO_2 在复合物与混合物之间的差异, 我们曾经将纯 TiO_2 纳米粉 (20nm, 锐钛矿相, 由本所纳米制备中心提供) 直接加入 PSMA 的 THF 溶液里, 这里 TiO_2 相对 PSMA 的重量百分比是 25%. 首先将这种混合液用超声振荡处理 10min, 其余制备过程同上, 唯一不同的是将混合液于室温在磁子搅拌下 (防止 TiO_2 颗粒沉淀) 干燥 2 天. 最终的混合物样品不再光学透明, 呈灰黄色. 透射电镜显示 (图 3(d)), 分布在 PSMA 基质中的锐钛矿 TiO_2 颗粒不均一且严重团聚. 显然, PSMA 在混合物中起不到阻止 TiO_2 颗粒团聚的作用, 这是因为它与 TiO_2 颗粒之间不存在强的相互作用力 (如价键力). 比较图 3(d) 和图 3(a)~3(c) 会发现, 用我们方法所制的纳米复合材料中 TiO_2 颗粒的团聚机率在很大程度上降低了.

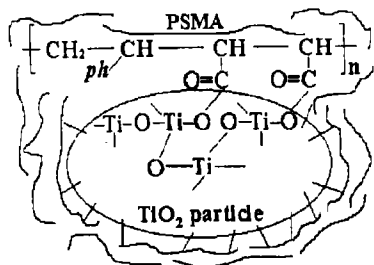


图 4 TiO_2 /PSMA 纳米复合物的结构示意图
Fig. 4 Structure scheme of TiO_2 /PSMA nanocomposites

3.3 XRD

图 5(a) 是混合物粉末样品的 XRD 谱, 它显示了一系列 TiO_2 锐钛矿晶化峰和一个属于高分子的非晶峰, 根据 X 射线衍射的标准卡片, 给出了每个晶化峰的晶面指数. 图 5(b)~5(d) 是 X 值不同的纳米复合材料的 X 射线衍射线, 与图 5a 相比, 在一定程度上是相当近似的. 由于明显的 (101) 主峰的出现^[11], 可以证明 TiO_2 在复合物中是以锐钛矿相存在. 随着 X 在反应剂中的增加, 图 5(b)~5(c) 的晶化峰逐渐突起 (与图 5(a) 相比还是弱而宽的); 高分子非晶峰逐渐受到抑制并同时向高角移动, 由于 Bragg 公式同样适用高分子, 这正好说明被“锚定”的纳米 TiO_2 颗粒挤迫高分子链, 使其链间距变小. 正如我们所知, 当晶粒度 $< 100\text{nm}$ 时, 由于晶粒的细小可引起衍射线的宽化, 遵循谢乐公式^[5]: $B = \frac{0.89\lambda}{D \cos \theta}$. 这里 B 指衍射线半

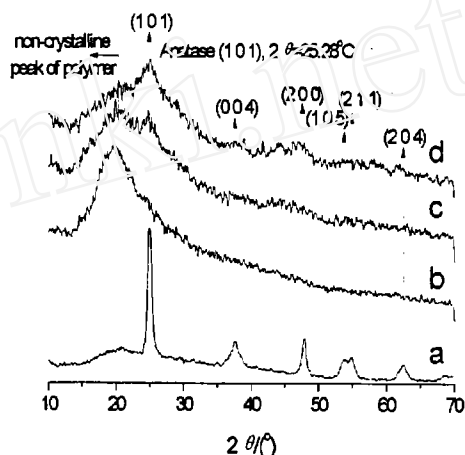


图 5 不同 X 的 TiO_2 /PSMA 纳米复合物、混合物的 X 衍射线

Fig. 5 XRD patterns of the TiO_2 /PSMA nanocomposites with different additional content of X as well as the mixture

- (a) Pure TiO_2 blended in PSMA (content of TiO_2 is 25%);
(b) $X=43.4\%$; (c) $X=51.6\%$; (d) $X=77.3\%$

强度处的宽化度, D 是晶粒平均尺寸, 由公式可知 B 与 D 成反比. 因为从图中测量 B 是困难的, 所以我们不能带入公式评估晶粒度, 但可以推断出复合物中晶粒的尺寸不仅小, 而且有一定的分布, 这一点从电镜观察中也可以得到证明.

4 结论

多组分溶液的原位水解对于制备 TiO_2/PSMA 纳米复合物是一种非常有效的方法, 它能把纳米 TiO_2 颗粒均匀地分散到 PSMA 基质里, 并使得 TiO_2 与 PSMA 以共价键的方式连结在一起. 这种复合材料以三维网络、锐钛矿纳米晶 TiO_2 微相分离的形式存在. 提出所谓高分子“锚定位”“包覆”的机制模型, 成功地解释了纳米 TiO_2 颗粒团聚几率的降低问题.

参考文献:

- [1] 刘昌河, 赵玉龙, 郭丽萍. 高分子化学实验. 合肥: 中国科技大学出版社, 1988.
- [2] Ou Y, Yang F, Yu Z Z. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1993, **36**: 789-195.
- [3] 黄智华, 丘坤元. 高等学校化学学报, 1997, **18**: 803-806.
- [4] Zhang J, Luo S C, Gui L L. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**: 1469-1472.
- [5] 张立德, 牟季美著. 纳米材料科学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994.
- [6] Mauritz K A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, **40**: 1401-1420.
- [7] Prouchert C J. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*. 3rd ed. Aldrich Chemical Company, Inc. 1981.
- [8] Davis F, Hodge P, Towns C R. *Macromolecules.*, 1991, **24**: 5695-5699.
- [9] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed. John Wiley & Sons, Inc. 1991.
- [10] Hwu Y, Yao Y D, Cheng N F, et al. *Nanos. mater.*, 1997, **9**: 355-358.
- [11] Hague D C, Mayo M J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 1957-1960.

“Anchor Wrapping” of Polymer up Nanometer-sized TiO_2

WANG Shi-Xing, WANG Ming-Tai, LEI Yong, LI Guang-Hai, ZHANG Li-De

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: TiO_2 / Poly(styrene maleic anhydride) nanocomposites were synthesized In situ via multi-component solution method. It was found that the composites existed in the formation of covalent bonding between TiO_2 and polymer by infrared spectra. The systematical morphology change of TiO_2 in the composites with different reaction conditions was observed through transmission electron microscope. Based on the mechanism of “anchor wrapping”, the nanocomposites were in the form of three-dimensional net with the separated nano-crystalline TiO_2 micro-phases inside, and the aggregation of TiO_2 grains was successfully inhibited. The anatase phase of TiO_2 was proved by X-Ray diffraction.

Key words covalent bonding; “anchor” wrapping; TiO_2 anatase phase