

• 研究论文 •

溶胶凝胶法制备 β -环糊精聚合物/二氧化钛有机-无机杂化材料

毋登辉 高子伟* 高玲香 张彩云 王高峰

(陕西师范大学化学与材料科学学院 西安 710062)

摘要 通过烯丙基环糊精(allyl- β -CD)与丙烯酸(AA)的共聚合反应在环糊精聚合物链中引入了活性基团羧基, 运用溶胶-凝胶法制备了新型的环糊精聚合物 P(CD-co-AA)/TiO₂ 有机-无机杂化材料. 溶剂抽提结果和 FT-IR 表明杂化材料中有无机两相间存在着化学键. 通过 XRD, SEM, TGA 研究表明有机无机两相高度相容, 热稳定性能有大的提高. 另外还发现, 在所制的材料中 TiO₂ 的含量对材料的结构和性能有很大的影响, 当 TiO₂ 的含量为 60% (w)时, 材料表面均匀光滑, 有机无机两相相容性和材料的热稳定性能最好.

关键词 溶胶-凝胶法; 环糊精聚合物; 二氧化钛; 有机-无机杂化

Preparation of β -Cyclodextrin Polymer/Titanium Dioxide Inorganic-Organic Hybrid Materials by Sol-gel Method

WU, Deng-Hui GAO, Zi-Wei* GAO, Ling-Xiang
ZHANG, Cai-Yun WANG, Gao-Feng

(Department of Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract Inorganic-organic hybrid materials of P(CD-co-AA)/TiO₂ were prepared by sol-gel process, and in order to introduce the chemical bond between the organic polymer chain and inorganic network of the hybrid, the carboxyl functional group was introduced into polymer side chain by copolymerization between allyl- β -CD and acrylic acid (AA). The results of solvent extraction and FT-IR show that there is the chemical bond between the TiO₂ phase and the polymer matrix of the hybrids. The hybrid materials were characterized by XRD, SEM and TGA, while the results indicate that the TiO₂ phase and polymer matrix were well dispersed evenly with each other. At the same time, it was found that the TiO₂ content influenced the structure and properties of the hybrid materials. The hybrid materials acquired more excellent thermal stability and the intermolecular regularity when the content of TiO₂ in the hybrid was 60% (w).

Keywords sol-gel; cyclodextrin polymer; titanium dioxide; inorganic-organic hybrid

近年来, 以 TiO₂ 为无机组分的有机无机杂化材料因在光学透明性、可调折光指数、高催化活性、耐高温和耐磨损等方面表现出优良的性能而日益受到人们的关注^[1-4]. 其制备方法主要有: 溶胶-凝胶法、插层复合法和原位复合法等, 其中溶胶-凝胶法^[5]在温和的反应条件下可将有机分子引入无机网络中而广泛用于有机-无机杂化材料的制备. 作为第二代超分子化合物的环糊

精具有腔内疏水, 腔外亲水的特殊结构, 使得 CD 能与多种客体分子形成主-客体超分子配合物. 因此在化学分离、有机合成与催化、药物控制释放、食品加工、环境保护和纳米材料等领域得到了广泛应用^[6-8]. 基于环糊精所具有的优越性能, 一些研究小组^[9,10]通过表面吸附或溶胶凝胶法制备了环糊精/TiO₂ 的杂化材料并考察了其性能, 结果发现环糊精/TiO₂ 的杂化材料在选择性

* E-mail: zwgao@snnu.edu.cn

Received September 14, 2005; revised November 1, 2005; accepted December 19, 2005.

国家自然科学基金(No. 20101005)、陕西省自然科学基金(No. 2003B04)和陕西师范大学校重点课题资助项目.

催化、氧化客体分子方面表现出优良的性能. 环糊精聚合物不仅保留了单体环糊精的超分子行为, 而且有更优良的机械强度和协同作用^[11], 因此利用环糊精聚合物来制备杂化材料有望得到具有更高稳定性的新型材料. 但关于环糊精聚合物/TiO₂ 有机无机杂化材料的研究尚未见文献报道. 因此本文以 β -环糊精、烯丙基溴、丙烯酸和钛酸丁酯为原料, 通过溶胶-凝胶法制备了透明的环糊精聚合物 P(CD-co-AA)/TiO₂ 有机-无机杂化材料, 并对材料的热稳定性能进行了考察, 结果发现所制的材料具有良好的热稳定性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

烯丙基环糊精 (allyl- β -CD) 按照文献 [12] 合成, Ti(OC₄H₉)₄ (TBOT) 为市售化学纯试剂, 引发剂 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 重结晶提纯, 烯丙基溴 (BrCH₂CH=CH₂) 经无水 CaCl₂ 干燥后蒸馏提纯, 丙烯酸 (AA) 经减压蒸馏去除阻聚剂, 二甲基甲酰胺 (DMF) 经 CaH₂ 干燥后减压蒸馏.

FT-IR 测试采用 FT-IR-450 型红外光谱仪, 样品与 KBr 粉末研细压制成膜后进行测试. XRD 分析采用 Rigaku D/Max 2000 PC 全自动 X 射线衍射仪 (日本理学公司). 表面形貌的分析采用 Quanta 200 环境扫描电镜 (荷兰 Philips-FEI 公司). 热稳定性能分析采用 Perkin-Elmer TGA7 型热分析仪, 在 N₂ 气氛下, 温度由室温升至 800 °C, 升温速率为 20 °C/min.

1.2 杂化材料 P(CD-co-AA)/TiO₂ 的制备

在三口瓶中加入一定量的 allyl- β -CD, AA, AIBN 和溶剂 DMF, 通 N₂ 10 min 后, 共聚合 24 h. 开封后在聚合物溶液中加入计算量的 Ti(OC₄H₉)₄, 搅拌使溶液澄清均相, 然后将溶有 HCl, H₂O 的 DMF 溶液加入该聚合物溶液中, 剧烈搅拌 30 min, 得到一均相澄清溶液. 将其倒入模具中, 搅拌下室温放置 3 d 形成粘稠状的溶胶, 常

温常压放置约 20 d 后得到透亮凝胶. 将所得凝胶置于索氏提取器中用 H₂O 抽提 48 h, 除去未反应的聚合物和残留的溶剂, 之后于常温下真空干燥 24 h, 得黄色透明片状凝胶. 反应物料配比与反应条件见表 1.

2 结果与讨论

环糊精聚合物和无机氧化物 TiO₂ 的杂化材料是一多相体系, 反应式如图 1 所示. 该杂化材料中两相的相容性对材料的性能有很大的影响, 故可通过环糊精聚合物链中活性基团羧基而引入共价键, 使得聚合物相与无机网络相容性增强. 另外由于溶胶凝胶过程是一个很复杂的过程, 受到的影响因素很多, 其中酸值、水的含量、Ti(OC₄H₉)₄ 的量是材料制备过程中最主要的影响因素. 因此在材料的制备过程中, 根据其成胶时间和材料透明性的影响确定了体系的酸值、水的含量、Ti(OC₄H₉)₄ 的量 (表 1). 本文将主要讨论无机物组分的含量对材料性能的影响.

表 1 杂化材料 P(CD-co-AA)/TiO₂ 的制备^a

Table 1 Preparation of the hybrid P(CD-co-AA)/TiO₂^a

Material ^b	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ /%	Product description	Gel content (w%) ^c
A	100	Transparent	96.8
B	80	Transparent	90.7
C	70	Transparent	86.0
D	60	Transparent	85.2
E	50	Liquid sol	—
F	0	Light yellow solid	—
G (b=0)	60	Opaque	66.5

^a Reaction conditions: AIBN=0.1% (percentage weight ratio) of vinyl monomer, [H₂O]/[Ti(OC₄H₉)₄]=0.15, [HCl]/[Ti(OC₄H₉)₄]=0.25; ^b [AA]/{[AA]+[Allyl- β -CD]}=0.1. ^c In the hybrids after solvent extraction; solvent: H₂O; extraction time: 48 h.

2.1 杂化材料 P(CD-co-AA)/TiO₂ 的结构表征

表 1 列出了制备杂化材料的条件和表观形态. 所有得到的样品都是坚硬的片状材料. 对于有机聚合物和

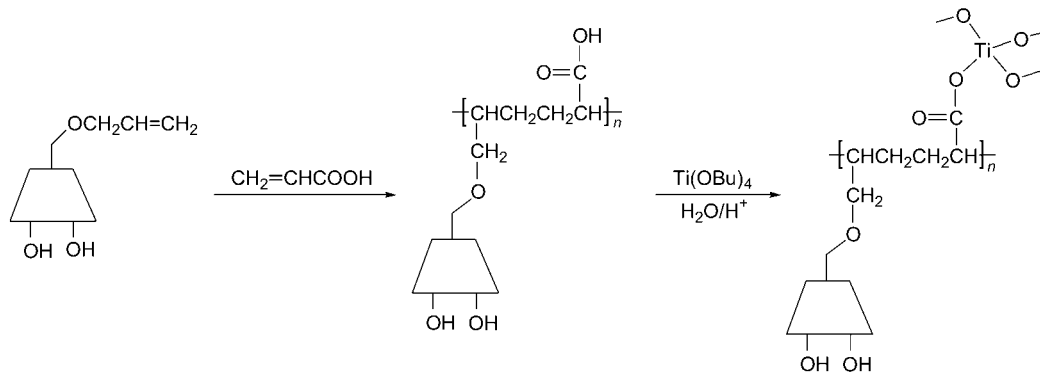


图 1 制备杂化材料 P(CD-co-AA)/TiO₂ 的反应示意图

Figure 1 Reaction scheme of preparing the hybrid P(CD-co-AA)/TiO₂

TiO₂无机网络的杂化材料,微区的尺寸会影响材料的表现透明性^[13].从表1可见,有羧基存在的杂化材料均为透明的,无羧基存在的杂化材料(如G)则不透明.这表明羧基的引入对于制备均匀透明的杂化材料起着重要的作用,使体系中不存在较大尺寸的微区,即两相是相容的.另外,通过溶剂H₂O对所制的杂化材料进行抽提,可以确定两相间相互作用力的强弱.如果两相间存在强的相互作用力,抽提后剩余的凝胶部分将会很多;反之,抽提后剩余的凝胶部分将会等于(或略高于)TiO₂的含量.对杂化材料进行抽提的结果见表1.很明显,有羧基存在的杂化材料抽提后凝胶的含量均很高,而无羧基存在的杂化材料在抽提后,凝胶的含量大大降低.该实验结果表明有羧基存在的杂化材料中有机无机两相间的相互作用力要远远强于无羧基的杂化材料.另外,由于Ti是很强的亲氧元素,而羧基又是较强的配位基团,因此,这种较强的相互作用力极有可能就是共价键所为.

图2为共聚物P(CD-co-AA),杂化材料P(CD-co-AA)/TiO₂和TiO₂凝胶的红外图谱.由图可知P(CD-co-AA)的红外图谱中在1036, 1156 cm⁻¹处出现环糊精腔体中C—O/C—C耦合振动峰和C—O—C的伸缩振动峰,在1720 cm⁻¹处出现羧基的伸缩振动峰,同时在1645 cm⁻¹处并未出现C=C的伸缩振动峰.由此可知allyl-β-CD与丙烯酸发生了共聚.与共聚物P(CD-co-AA)相比,杂化材料也在1036, 1156 cm⁻¹处出现环糊精腔体中C—O/C—C耦合振动峰和C—O—C的伸缩振动峰,说明杂化材料仍保留了环糊精的腔体结构.对比图谱还可看出,杂化材料在1720 cm⁻¹处未出现羧基C=O的不对称伸缩振动峰,而是移至1650 cm⁻¹附近,且红移了70 cm⁻¹,表明材料中的羧基已与Ti发生键合,这与文献[14]报道的结果一致.进一步分析红外图谱发现,杂化材料在1549 cm⁻¹处出现一新峰,参考文献[15]报道可知其为Ti—O—Ti的伸缩振动吸收峰.因此,在杂化

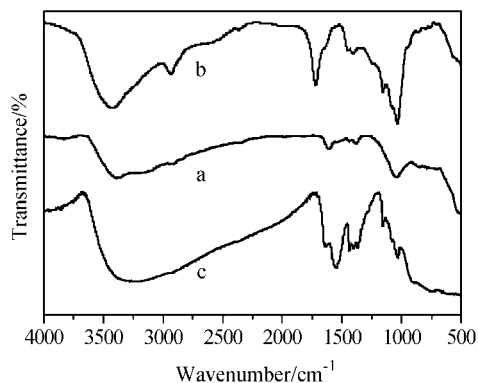


图2 TiO₂ (a), P(CD-co-AA) (b)和P(CD-co-AA)/TiO₂ (c)的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of TiO₂ (a), P(CD-co-AA) (b) and P(CD-co-AA)/TiO₂ (c)

材料中,不仅具有环糊精特征结构的有机组分,而且还有以Ti—O—Ti形式相互网络的无机组分,两组分通过羧基键连形成了有机-无机杂化材料.

另外,通过XRD对杂化材料进行了表征.图3为TiO₂凝胶、共聚物P(CD-co-AA)和材料B, C, D的X射线衍射图谱,从图中可看出所制得的材料均为无定形的.图中共聚物P(CD-co-AA)在2θ=12.4°, 18.6°附近出现衍射宽峰. TiO₂凝胶在2θ=25.3°附近出现的衍射宽峰为TiO₂的非晶态衍射峰^[16].在材料D的衍射图谱中未观察到TiO₂非晶态衍射峰,这可能是被聚合物宽的衍射峰所包埋,只在2θ=12.4°, 18.6°附近出现与共聚物P(CD-co-AA)相对应的衍射峰,从这一结果可知TiO₂无机网络与聚合物高分子链相互均匀分散,材料中无机有机两相高度相容^[17,18].而在材料B, C的XRD图谱中与共聚物P(CD-co-AA)相对应的衍射峰消失,只在2θ=25.3°附近出现TiO₂非晶态衍射峰,这可能是由于材料B, C中含有高含量的TiO₂,在形成凝胶后把聚合物包埋于无机网络中,使得有机相的衍射峰消失.由以上结果分析可知材料中TiO₂含量对材料的结构有很大的影响, TiO₂的含量适当时,可形成有机无机相均匀分散且高度相容的杂化材料.

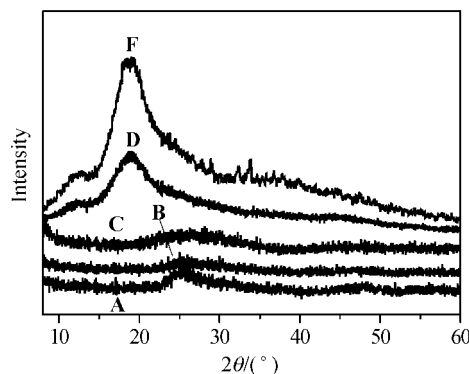


图3 P(CD-co-AA)/TiO₂, TiO₂和P(CD-co-AA)的XRD图谱

Figure 3 XRD spectra of TiO₂, P(CD-co-AA) and P(CD-co-AA)/TiO₂

A—TiO₂; B—P(CD-co-AA)/TiO₂ (80%); C—P(CD-co-AA)/TiO₂ (70%); D—P(CD-co-AA)/TiO₂ (60%); F—P(CD-co-AA)

2.2 杂化材料P(CD-co-AA)/TiO₂表面形貌的研究

图4为TiO₂凝胶和杂化材料C, D的SEM照片.由图可知材料A表面粗糙不平有清晰的裂纹,这是因为TiO₂凝胶热处理时收缩开裂而致.材料C, D表面在热处理后没有出现清晰的裂纹,这是因为有机聚合物的加入使得Ti—O—Ti无机链的韧性增强,避免了表面的开裂.但是材料C表面粗糙不平, TiO₂团聚严重,而材料D表面均匀光滑,材料中两相高度相容.以上结果与XRD

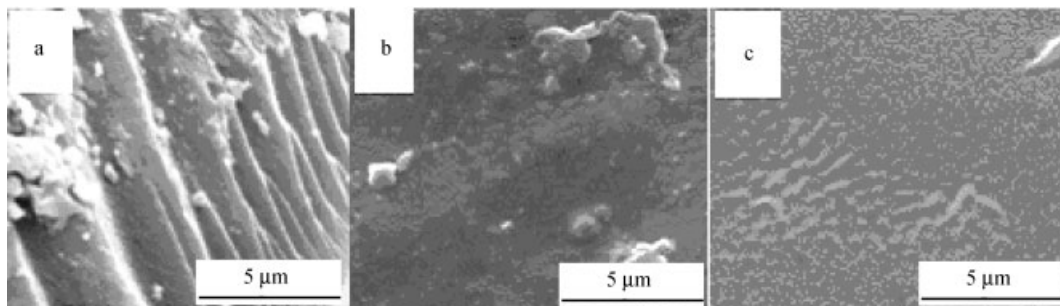


图4 P(CD-co-AA)/TiO₂, TiO₂ 和 P(CD-co-AA)的扫描电镜图
Figure 4 SEM photos of P(CD-co-AA)/TiO₂, TiO₂ and P(CD-co-AA)
a—TiO₂ (A); b—P(CD-co-AA)/TiO₂ (70%) (C); c—P(CD-co-AA)/TiO₂ (60%) (D)

分析结果相一致, 进一步证实了 TiO₂ 的含量对材料结构的影响. TiO₂ 含量较高时, 生成的 TiO₂ 无机网络容易把有机聚合物包埋于其中, 使得 TiO₂ 极易团聚; TiO₂ 含量降低到一定时, 杂化材料中形成了均匀的三维网络结构, 并与有机聚合物链段互相穿插限制了 TiO₂ 的团聚, 从而使得材料表面均匀光滑.

2.3 杂化材料 P(CD-co-AA)/TiO₂ 热稳定性能的研究

图5为共聚物 P(CD-co-AA)和杂化材料 B, C, D 的热重图谱. 图中可知材料 B, C, D, F 均呈现两个失重台阶. 第一失重台阶是由于材料表面吸附的 H₂O 在受热时挥发和高温下羧基之间缩合脱水引起的. 材料 D 与材料 B, C 相比, 第一失重的起始温度降低且失重量增加, 这可能与材料中未参与配位的羧基数有关. 由于羧基对水有较强的吸附能力, 材料 D 中聚合物的含量较高因而未参与配位的羧基数也较多, 其表面的吸附水要高于材料 B, C. 因此材料 D 在受热时羧基间缩合而脱水的量和失去吸附水的量高于材料 B, C, 由此导致其第一失重温度较低且失重量较高. 同样对于共聚物 P(CD-co-AA)来说,

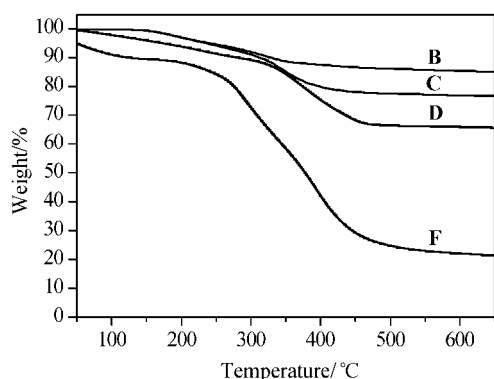


图5 P(CD-co-AA)/TiO₂ 和 P(CD-co-AA)的热重图谱
Figure 5 TGA spectra of P(CD-co-AA)/TiO₂ and P(CD-co-AA)
B—P(CD-co-AA)/TiO₂ (80%); C—P(CD-co-AA)/TiO₂ (70%); D—P(CD-co-AA)/TiO₂ (60%); F—P(CD-co-AA)

第一失重温度更低, 失重量更大. 第二失重台阶则是材料中共聚物的分解失重引起的, 杂化材料 B, C, D 的起始分解温度与共聚物 P(CD-co-AA)相比高出大约100 °C. 这是由于杂化材料中高含量的无机网络限制了聚合物链的运动而使材料的热稳定性能得到提高^[18]. 同时从图中可知材料 D 的热分解温度比材料 B, C 高出 30 °C, 这可能是由于材料 D 中有机无机两相分布均匀, 无机网络与聚合物高分子链互相穿插, 杂化材料受热时聚合物链的热运动受到 TiO₂ 无机网络的限制更加严重, 要使材料 D 中的聚合物分解则需更高的温度. 由以上分析可知杂化材料 P(CD-co-AA)/TiO₂ 的热稳定性能与共聚物相比有很大的提高. 当 TiO₂ 的含量为 60% 时, 材料的热稳定性能优于其它几种杂化材料.

3 结论

通过 allyl- β -CD 与丙烯酸的共聚反应在环糊精聚合物链中引入羧基, 可以制得有化学键存在的 P(CD-co-AA)/TiO₂ 有机-无机杂化聚合物材料. 所制的杂化材料与单纯的共聚物相比热稳定性能有很大的提高. 材料中 TiO₂ 的含量对材料的结构和性能有较大的影响, 当 TiO₂ 的含量为 60% (w) 时, 有机无机两相的相容性和材料的热稳定性能要优于其它几种杂化材料.

References

- Liu, L.; Lu, G. H.; Yin, J.; Qian, X. F.; Wang, W. K.; Zhu, Z. K.; Wang, Z. G. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *74*, 210.
- Honma, I.; Nomura, S.; Nakajima, H. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 83.
- Chen, J.-Y.; Peng, T.-Z.; Xiao, Y.-F. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1311 (in Chinese).
(陈金媛, 彭图治, 肖燕凤, 化学学报, **2003**, *61*, 1311.)
- Xiang, L.-Q.; Zhao, X.-P. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1867 (in Chinese).
(向礼琴, 赵晓鹏, 化学学报, **2003**, *61*, 1867.)

- 5 Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- 6 Szente, L.; Szejtli, J. *Adv. Drug Delivery Rev.* **1999**, *36*, 17.
- 7 Schneiderman, E.; Stalcup, A. M. *J. Chromatogr. B* **2000**, *745*, 83.
- 8 Singh, M.; Sharma, R.; Banerjee, U. C. *Biotechnol. Adv.* **2002**, *20*, 341.
- 9 Dimitrijevic, N. M.; Rajh, T.; Saponjic, Z. V. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9105.
- 10 Anandan, S.; Yoon, M. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 271.
- 11 Xu, W. Y.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A.; Whaley, M. J. *Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6546.
- 12 Lü, L.; Yuan, Z.-S.; Zeng, Z.-R. *J. Math. Med.* **1996**, *4*, 335 (in Chinese).
(吕凌, 袁知舜, 曾昭睿, 数理医药学杂志, **1996**, *4*, 335.)
- 13 Pope, E. J. A.; Asami, M.; Mackenzie, J. D. *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 1018.
- 14 Hoffman, D. M.; Chester, N. D.; Fay, R. C. *Organometallics* **1983**, *2*, 48.
- 15 Bu, S. J.; Jin, G. Z.; Liu, X. X.; Yang, L. R.; Cheng, Z. J. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 673.
- 16 Keshmiri, M.; Mohseni, M.; Troczynski, T. *Appl. Catal., B* **2004**, *53*, 209.
- 17 Sawada, T.; Ando, S. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3368.
- 18 Feng, C.-H.; Jiao, Q.-Z.; Li, Q.-S.; Min, E.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 1743 (in Chinese).
(冯彩虹, 矫庆泽, 李前树, 闵恩泽, 高等学校化学学报, **2004**, *25*, 1743.)

(A0509147 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)