

# 超声辐照原位乳液聚合制备 P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> 纳米复合乳液的研究\*

王超 王琪\*\* 邱桂花

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

**摘要** 通过超声辐照原位乳液聚合制备了稳定的丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物[P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub>]纳米复合乳液.系统研究了乳化剂浓度,单体及TiO<sub>2</sub>用量对超声辐照原位乳液聚合反应的影响.结果表明,随乳化剂浓度增加、单体及TiO<sub>2</sub>用量的减少,聚合反应速率增高.TEM、SEM和FTIR证实了P(BA-MMA-AA)包覆在纳米TiO<sub>2</sub>表面,并与TiO<sub>2</sub>粒子有较强相互作用.用DSC、GPC和<sup>1</sup>H-NMR表征共聚产物,发现随TiO<sub>2</sub>加入,共聚物分子量降低,共聚链段中BA单元比例增加,导致聚合物玻璃化转变温度降低.

**关键词** 超声辐照,乳液聚合,二氧化钛,纳米复合材料

聚合物/无机纳米复合材料在光学、电子、机械和生物医药等领域有广阔应用前景,已成为纳米材料科学研究的热点<sup>[1,2]</sup>.其制备方法很多,如分子自组装<sup>[3]</sup>、模板聚合<sup>[4]</sup>、机械粉碎<sup>[5]</sup>、微乳液聚合<sup>[6]</sup>、原位乳液聚合<sup>[7]</sup>等.原位乳液聚合制得的聚合物纳米颗粒尺寸小、分布均匀、分散稳定,近年来发展迅速.殷亚东等<sup>[8]</sup>将硝酸银溶于BA-St的乳液中,在 $\gamma$ -射线引发单体聚合的同时生成Ag纳米粒子,制备了银纳米粒子均匀分散在聚合物基质中的P(BA-St)/Ag纳米复合材料.王琪、夏和生等<sup>[7,9]</sup>利用超声独特的物理化学效应<sup>[10]</sup>,在实现无机粒子分散的同时,引发单体在无机纳米粒子表面聚合,制备了一系列具有核-壳结构的有机/无机复合乳液,如PMMA/SiO<sub>2</sub>、PBMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等,TEM分析表明无机粒子是以纳米级稳定分散于复合乳液中,表明了超声波应用于这方面的优势.本文利用超声波的分散、粉碎、活化、引发等多重作用,在实现纳米TiO<sub>2</sub>在液相中纳米分散的同时,引发单体BA、MMA及带有羧酸基团的功能单体AA原位乳液聚合,制得了稳定的P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub>复合乳液,研究了影响聚合反应的因素及TiO<sub>2</sub>对聚合产物结构与性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和设备

丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA),

天津化学试剂厂,分析纯,用10% NaOH水溶液洗去阻聚剂,经蒸馏水洗涤后,减压蒸馏待用;丙烯酸(AA),成都科龙化工试剂厂,分析纯;十二烷基硫酸钠(SDS),进口分装,分析纯;经硅烷偶联剂KH-560( $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷)处理的HJ3-0630型TiO<sub>2</sub>纳米粒子,舟山明日纳米技术有限公司,针型.

超声波发生器,VC-1500(Sonic & Materials Co.),频率20 kHz,最大功率1500 W,超声输出功率可调,反应器自行设计.

### 1.2 样品制备

**1.2.1 超声辐照制备P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub>纳米复合乳液** 将一定量TiO<sub>2</sub>纳米粒子、乳化剂水溶液加入反应器,超声辐照10 min;随后,按一定比例加入单体(BA、MMA和少量AA),通N<sub>2</sub>10 min排除体系中的O<sub>2</sub>,再开启超声波引发聚合反应.反应过程中保持体系温度(30±2)℃和N<sub>2</sub>速率恒定,超声波输出功率被设定在40%.超声辐照一定时间后,结束反应.

**1.2.2 抽提实验** 取一定量复合乳液,用乙醇破乳,抽滤,再用蒸馏水洗涤除去乳化剂,真空干燥后,置于索氏抽提器中以丙酮回流抽提72 h,抽提剩余物真空干燥待用.

**1.2.3 P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub>纳米复合物中聚合物的回收** 取上述抽提液以3×10<sup>4</sup> r/min超速离心,每次30 min,收集上层清液过0.5 μm膜后,

\* 2005-08-04 收稿,2005-09-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 20034010)重点资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: qiwang@scu.edu.cn

用大量甲醇沉淀、抽滤、真空干燥得白色固体粉末,待用。

### 1.3 测试与表征

1.3.1 单体转化率的测定 在反应过程中的不同时间,取反应乳液 2 mL,准确称量后在 50℃ 真空烘干至恒重,根据下式计算出单体转化率。

$$\text{Conversion}(\%) = [(W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) - A] / B$$

式中,  $W_0$  是称量瓶质量,  $W_1$  是称量瓶与乳液的质量,  $W_2$  是称量瓶与干胶的质量,  $A$  是乳液配方中不挥发组分的质量百分数,  $B$  是乳液配方中单体的质量百分数。

1.3.2 复合乳液的离心稳定性测试 取定量的不同条件下制备的复合乳液样品,在 800 型离心机中,以 4000 r/min 分别离心 60 min、120 min 后,将所生成的沉淀干燥称量。干态沉淀物在复合乳液初始固含量中所占的分数即可代表乳液的机械稳定性,这个分数越大,聚合物乳液稳定性越差。沉降程度  $P(\%) = (\text{干态沉淀物质量} / \text{初始固含量}) \times 100\%$

1.3.3 产物结构分析 采用 Nicolet560 红外光谱仪,测定反应前后 TiO<sub>2</sub> 粒子表面官能团的变化,产物与溴化钾研磨压片,扫描次数 20 次,分辨率 2 cm<sup>-1</sup>。采用 Unity Inova 400 型核磁共振光谱仪测定共聚物的 <sup>1</sup>H-NMR 光谱,以氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)为溶剂,测试频率为 400 MHz,温度 20℃。

1.3.4 乳胶粒子形貌分析 采用 JEM100-CX 型透射电子显微镜(JEOL Co., Japan)室温观察复合乳胶粒子的形貌,测试电压为 100 kV。

将稀释后的复合乳液滴在铜块上直接喷金,采用日本 Hitachi 公司 LTDX-650 扫描电子显微镜观测其形貌,测试电压为 20 kV。

1.3.5 产物分子量及其分布 采用 Agilent 1100 型凝胶渗透色谱仪(HPLC/GPC, HP Co.)测定共聚物 P(BA-MMA-AA)的分子量及其分布,以单分散聚苯乙烯为标样,淋洗液 THF 流速为 1.0 mL/min,测试温度为 35℃。

1.3.6 产物的热分析 采用 NETZSCH DSC204 型分析仪测定聚合物的玻璃化转变温度,氮气速率 50 mL/min,扫描范围 -60 ~ 150℃,升温速率 20 K/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 在纳米 TiO<sub>2</sub> 存在下,超声辐照原位引发乳液聚合反应

超声波是一种频率为  $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^7$  Hz 的机械振动波。当超声波在液体介质中传播时,超声空化作用可以产生自由基或其他活性基团以引发单体聚合<sup>[11]</sup>。利用超声空化独特的分散、粉碎、活化、引发等多重作用,在实现 TiO<sub>2</sub> 无机纳米粒子纳米分散的同时,无需外加化学引发剂,超声辐照引发丙烯酸酯类单体进行原位乳液聚合,得到了稳定性较好的 P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> 纳米复合乳液,体系由开始的不透明白色变为半透明且带明显蓝光。此方法为发展低乳化剂用量,不使用引发剂的原位乳液聚合制备聚合物/无机纳米粒子复合材料提供了新途径。

图 1 是在 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子存在下,超声引发丙烯酸酯单体原位乳液聚合的时间-转化率曲线及其时间-速率曲线。由图可见,超声辐照原位乳液聚合过程中无明显的恒速期,只有增速期和减速期,与微乳液聚合动力学特征相似,不同的是乳化剂用量远低于微乳液聚合。这是因为超声空化作用不断产生自由基,同时在超声波强大的剪切作用下,乳液中大的单体液滴被打碎成 50 ~ 100 nm 的表面积更大的小液滴<sup>[12]</sup>,导致成核过程贯穿于整个反应期,反应中活性点数目不恒定,因而不存在反应的恒速期。在增速期内乳胶粒子数不断增加,反应速率不断升高达最高值,反应后期随转化率的不断升高,乳胶粒子内单体浓度降低导致聚合速率开始下降。

图 2(a)是 P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub>(HJ3-0630)复合粒子的 TEM 照片,由于未经染色,我们看不到聚合物,但是复合乳液中 TiO<sub>2</sub> 分散良好, TiO<sub>2</sub> 边缘棱角分明。图 2(b)是同一样品经磷酸钨染色后,复合乳液的 TEM 照片,与图 2(a)比较 TiO<sub>2</sub> 表面明显被聚合物包覆,乳胶粒子发生粘连是由于制备的聚合物  $T_g$  低于室温,在 TEM 样品制备和观察过程中,乳胶粒子产生塌陷变形的缘故。另外,由图 3(a)TiO<sub>2</sub> 原料的 SEM 照片可见,不经超声分散 TiO<sub>2</sub> 团聚很严重;反观图 3(b),将复合乳液的 SEM 照片放大后分析可以发现,大量平均粒径为 50 nm 左右的球形乳胶粒子彼此粘连成膜, TiO<sub>2</sub>(白色的小点)以纳米级均匀的分散在复合乳

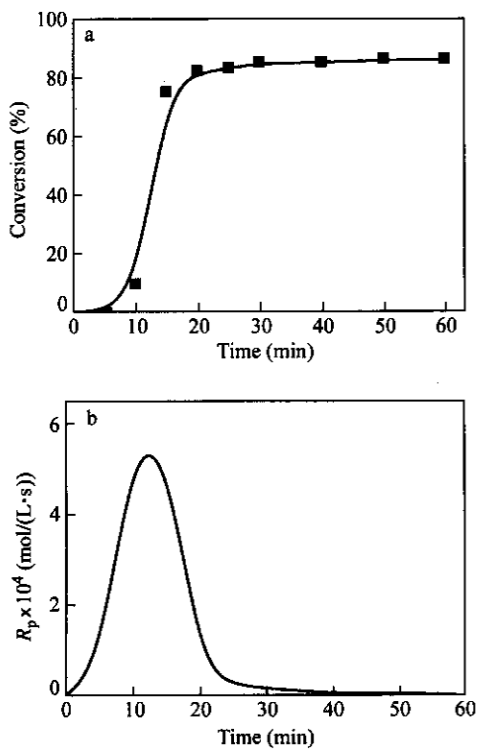


Fig. 1 Conversion versus time (a) and polymerization rate versus time (b) curves for ultrasonically initiated *in situ* emulsion polymerization

0.03 g  $\text{TiO}_2$ ; 3 g total monomers;  $m_{\text{BA}}/m_{\text{MMA}} = 1$ ; 0.05 g AA, 60 mL 2 wt% SDS aqueous solution, power out: 600 W

液中,与未经染色的复合乳液的 TEM 照片比较,这些白点的边界都很模糊且较图 2(a)中的  $\text{TiO}_2$  要略大,这可能是由于表面覆盖或吸附了聚合物

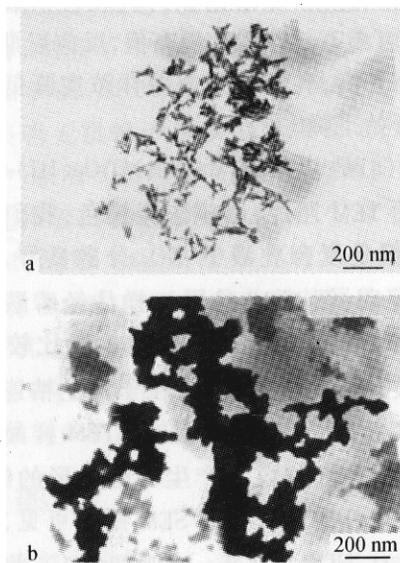


Fig. 2 TEM micrographs of P(BA-MMA-AA)/ $\text{TiO}_2$  composite latexes obtained through ultrasonically initiated *in situ* emulsion polymerization  
a) Before stained; b) After stained

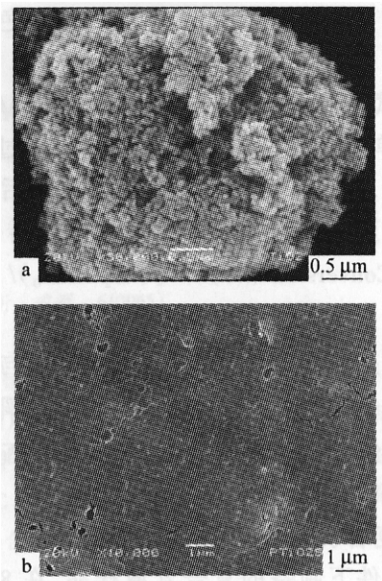


Fig. 3 SEM micrographs of bare  $\text{TiO}_2$  (a) and P(BA-MMA-AA)/ $\text{TiO}_2$  composite latexes obtained through ultrasonically initiated *in situ* emulsion polymerization (b)

所致.以上事实均表明超声辐照引发原位乳液聚合实现了表面带有羧基官能团的聚合物对纳米  $\text{TiO}_2$  的包覆.

## 2.2 超声辐照原位乳液聚合反应的主要影响因素

2.2.1 乳化剂用量的影响 图 4 表明,当体系中不加入 SDS 时,几乎不反应;随 SDS 浓度的增加,60 min 时的单体总转化率迅速提高,显然 SDS 在超声辐照原位乳液聚合反应中起着重要的作用,它是自由基产生或促进自由基产生的主要因素.王琪等<sup>[7]</sup>以及 Stoffer 等<sup>[13]</sup>的研究也都证实了引发聚合反应的自由基主要由超声空化作用下

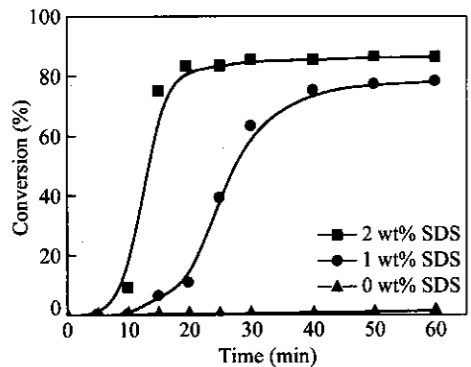


Fig. 4 Conversion versus time curves for ultrasonically initiated *in situ* emulsion polymerization at different surfactant levels  
0.03 g  $\text{TiO}_2$ , 3 g total monomers;  $m_{\text{BA}}/m_{\text{MMA}} = 1$ , 0.05 g AA; 60 mL SDS aqueous solution; Power out: 600 W

SDS 的断裂产生. SDS 浓度的增加导致聚合速率增加的原因是,随 SDS 浓度增加,形成的胶束数目增加,成核场所增多,另外,空化产生的声致自由基数目增多,促使乳胶粒子数目增加,最终导致聚合速率加快.

**2.2.2 单体含量的影响** 由图 5 可知,随单体总用量增加,60 min 时的单体转化率降低.究其缘由,主要有两点,一方面,象多数常规乳液聚合反应一样,乳化剂浓度一定时,随单体总量的增加,单体与乳化剂的比值增加,单体增溶胶束尺寸增大、数目减少,成核速率下降,乳胶粒子数目减少,导致聚合速率下降.另一方面,根据声化学原理,由于空化泡的疏水界面很容易吸附单体,单体进入空化泡内会削弱空化效应,因此随体系中有机相比例增加,空化泡内蒸汽压增大,缓冲空化泡破裂,不利于声致自由基的产生,使聚合速率降低.

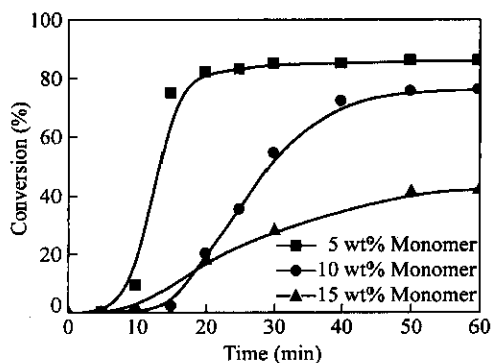


Fig. 5 Conversion versus time curves for ultrasonically initiated *in situ* emulsion polymerization at different monomers levels

0.03 g TiO<sub>2</sub>, 3 g total monomers;  $m_{BA}/m_{MMA} = 1$ , 0.05 g AA; 60 mL 2 wt% SDS aqueous solution; Power out: 600 W

**2.2.3 TiO<sub>2</sub> 用量的影响** 由图 6 可见,随 TiO<sub>2</sub> 用量的增加,在相同反应时间内共聚单体转化率降低.这是因为纳米粒子比表面积大,表面有很多不饱和键和剩余电荷,将消耗一部分超声空化产生的自由基,使引发速率降低,进而导致聚合速率的下降<sup>[9]</sup>.此外,在超声引发乳液聚合过程中,影响聚合速率的主要因素之一是超声强度.根据声化学原理,在空化阈值和空化最大值范围内,声强与空化泡数量存在线性关系,而自由基生成速率与空化泡数量相关,因此提高声强会使聚合速率提高.但 TiO<sub>2</sub> 加入量增加,使体系粘度增大,超声空化作用减小,声致自由基数目减少,从而使得聚

合速率降低.

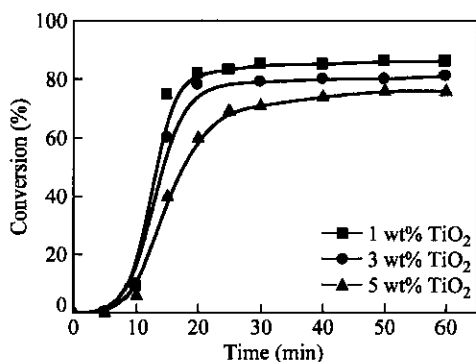


Fig. 6 Conversion versus time curves for ultrasonically initiated *in situ* emulsion polymerization at different TiO<sub>2</sub> amount

3 g total monomers;  $m_{BA}/m_{MMA} = 1$ , 0.05 g AA; 60 mL 2 wt% SDS aqueous solution, power out: 600 W

**2.2.4 AA 用量的影响** 丙烯酸(AA)用于共聚反应,可与多种官能团交联,获得可交联的聚合物乳液,提高产品的机械性能,其羧基还可提高胶膜对表面含羟基的金属氧化物的附着力.由于水溶性的 AA 链节倾向于分布在粒子表面和近表层,可降低乳胶粒与水的界面能,有利于聚合过程的稳定.

表 1 表明加入少量 AA,共聚单体转化率明显提高.这可能是由于亲水的 AA 与 BA、MMA 共聚形成了具有表面活性的两亲性大分子,相当于增加了体系中的乳化剂含量,使单体总转化率明显提高.形成的两亲性大分子吸附在空化泡疏水的表面,容易在超声空化作用下裂解成大分子自由基,继续引发聚合反应,也使单体转化率提高.值得注意的是,体系中没有 SDS 时,尽管加入了 AA,15 min 以内单体转化率仍为零,再次说明了 SDS 对超声辐照引发 BA、MMA 乳液聚合是必不可少的.

Table 1 Effect of AA on conversion of monomers

AA (g)	SDS (wt%)	Conversion (%)
0	2	18
0.05	0	0
0.05	2	75

0.03 g TiO<sub>2</sub>; 3 g total monomers;  $m_{BA}/m_{MMA} = 1$ , 60 mL SDS aqueous solution; Power out: 600 W; Reaction time: 15 min

**2.3 P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> 复合材料的结构表征**

**2.3.1 FTIR 分析** 图 7(a)是超声辐照乳液聚

合制备的纯聚合物 P(BA-MMA-AA) 的红外光谱图, 1730  $\text{cm}^{-1}$  附近是强的 C=O 伸缩振动吸收峰, 在 3400  $\text{cm}^{-1}$  附近弱而宽的吸收带可能是共聚组分之一丙烯酸中 -COOH 基团中 -OH 的吸收. 而图 7(b) 是原料  $\text{TiO}_2$  的红外光谱图, 由图可见, 3430  $\text{cm}^{-1}$  附近的宽峰和 1634  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于  $\text{TiO}_2$  表面吸附水的一 OH 伸缩振动和弯曲振动; 在 400 ~ 700  $\text{cm}^{-1}$  范围有强而宽的吸收带, 这个区域被认为是  $\text{TiO}_2$  的特征吸收带. 由于原料  $\text{TiO}_2$  经硅烷偶联剂 KH-560 处理过, 所以在 1093  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了 Si-O-Ti 的伸缩振动吸收峰. 图 7(c) 是经丙酮抽提 72 h,  $\text{TiO}_2$  加入量为 50% (基于单体) 的 P(BA-MMA-AA)/ $\text{TiO}_2$  复合物的红外光谱, 从图中看到, 在 1733  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了强的 C=O 伸缩振动吸收峰, 另外, 在 2950  $\text{cm}^{-1}$  和 1450  $\text{cm}^{-1}$ 、1380  $\text{cm}^{-1}$  处的饱和碳氢伸缩振动和弯曲振动吸收峰都明显增强. 可见, 制备的 P(BA-MMA-AA)/ $\text{TiO}_2$  复合材料虽然经过长时间抽提,  $\text{TiO}_2$  表面上仍有聚合物 P(BA-MMA-AA) 包覆, 且聚合物与  $\text{TiO}_2$  间有强的相互作用.

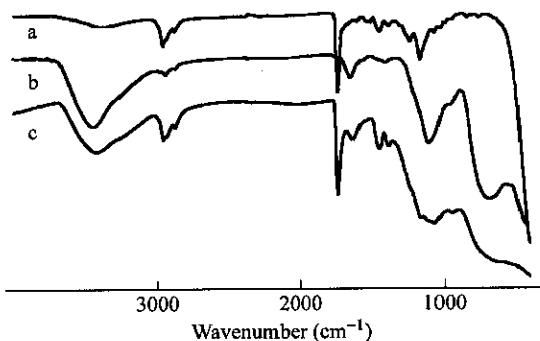


Fig. 7 FT-IR spectra of pure P(BA-MMA-AA) (a), bare  $\text{TiO}_2$  (b) and P(BA-MMA-AA)/ $\text{TiO}_2$  composites prepared by ultrasonically initiated emulsion polymerization (c)

**2.3.2 DSC 分析** 从图 8 可以看出, 超声制备的纯聚合物和超声制备的 P(BA-MMA-AA)/ $\text{TiO}_2$  复合材料上包覆的聚合物都只有一个玻璃化转变, 这表明超声辐照引发 BA、MMA 和 AA 乳液聚合的产物是三者的共聚物, 而非共混物.

PBA 的  $T_g$  在  $-50^\circ\text{C}$  左右, 而 PMMA 和 PAA 的  $T_g$  均在  $100^\circ\text{C}$  左右. 共聚物中的 BA 链段可看作软段, MMA 和 AA 均聚合物的  $T_g$  十分接近, 它们的链段可看作硬段. 由于 AA 的加入量小于单体总量的 2%, 它对  $T_g$  的影响仅在  $1 \sim 2^\circ\text{C}$  之间,

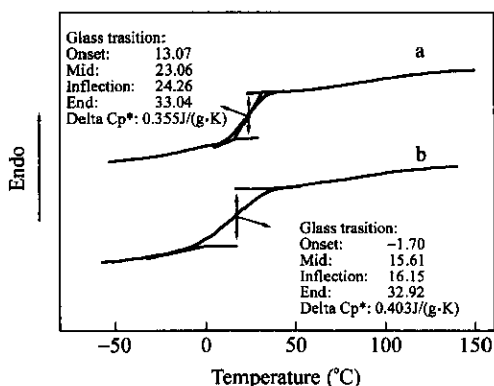


Fig. 8 DSC curves of pure P(BA-MMA-AA) prepared by ultrasonically initiated emulsion polymerization (a) and polymer in P(BA-MMA-AA)/ $\text{TiO}_2$  composites (b)

因此以下关于共聚组成的计算中我们做了近似处理, 将少量的 AA 链段算作 MMA 链段. 由图 8(a) 可见, 纯共聚物的  $T_g$  为  $24.26^\circ\text{C}$ , 由于无规共聚物的  $T_g$  一般介于两均聚物之间并随他们的组分变化作线性变化, 因此可以估算出超声制备的纯共聚物中 BA 与 MMA 单元的质量比约为 1, 这与反应初始加料比基本一致. 然而加料比同为 1 的情况下, 超声制备的 P(BA-MMA-AA)/ $\text{TiO}_2$  复合材料中聚合物的  $T_g$  却在  $16.15^\circ\text{C}$  附近, 明显低于纯聚合物的  $T_g$ , 可能主要有两个原因. (1) 由表 2 中 GPC 数据可知,  $\text{TiO}_2$  的加入导致超声辐照引发乳液聚合制备的聚合物的分子量降低且分布变宽, 其中的低分子量部分起到了增塑剂的作用. (2) 假设 P(BA-MMA-AA) 的分子量对  $T_g$  影响不大, 由复合材料表面包覆聚合物的  $T_g$  ( $16.15^\circ\text{C}$ ) 可近似计算聚合物中 BA 与 MMA 单元的质量比约为 1.3, 这说明聚合物中软段 BA 的含量要高于纯聚合物, 致使其  $T_g$  降低.

Table 2 Effect of  $\text{TiO}_2$  on molecular weight

	$M_n (\times 10^6)$	$M_w (\times 10^6)$	MWD
Pure P(BA-MMA-AA)	2.03	2.29	1.1264
Polymer in the extracts	1.43	2.02	1.4119

**2.3.3  $^1\text{H-NMR}$  分析** 图 9 是超声制备的纯聚合物和复合材料中聚合物的  $^1\text{H-NMR}$  谱图, 示意图 1 是超声制备的复合材料中聚合物的核磁共振信号及其相应的归属. 两图中  $\delta = 7.26$  处均出现了由于氘代氯仿未完全氘代而产生的溶剂峰. 另外, 由于 AA 的加入量小于单体总量的 2%,  $\delta = 11.02$  处羧酸基团中  $\text{H}_\alpha$  的信号很弱. 图中化学位

移在  $\delta = 4.0$  和  $3.6$  分别归属于 BA 单元酯基中与醚氧键相连的亚甲基的 H<sub>a</sub> 和 MMA 单元酯基中甲基的 H<sub>g</sub>, 由它们的积分强度之比可以得到超声制备的纯聚合物以及复合材料中聚合物的 BA 与 MMA 单元的摩尔比, 分别为 0.76 和 0.86, 即质量比约为 0.97 和 1.10, 而反应初始加料质量比是 1, 这说明在 TiO<sub>2</sub> 存在下, 超声制备的共聚物中 BA 单元比例要高于超声制备的纯共聚物中 BA 单元

比例, 这可以解释为什么超声制备的纯共聚物的  $T_g$  要高于复合材料中共聚物的  $T_g$ . 此外由 <sup>1</sup>H-NMR 计算得到复合材料中共聚物的 BA 与 MMA 单元质量比明显低于忽略分子量影响情况下 DSC 的估算值 1.3, 表明复合材料中共聚物的 BA 链段并没有 DSC 预测的那么多, 因此其  $T_g$  的降低是分子量和共聚组成共同作用的结果.

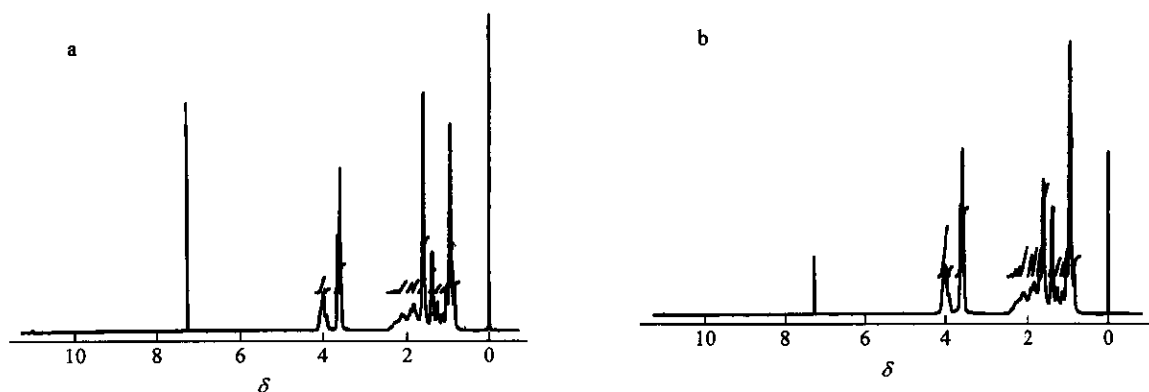
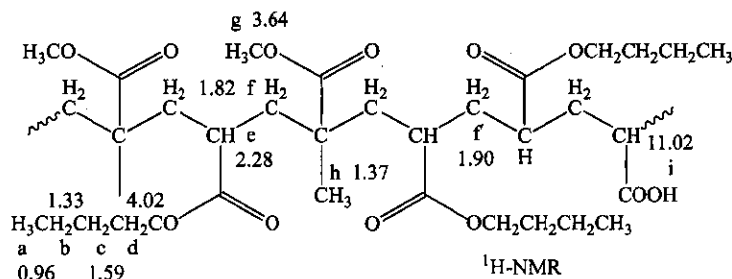


Fig. 9 <sup>1</sup>H-NMR spectra of pure P(BA-MMA-AA) prepared by ultrasonically initiated emulsion polymerization (a) and polymer in P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> composites (b)



Scheme 1 <sup>1</sup>H-NMR resonances for polymer in P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> composites prepared by ultrasonically initiated emulsion polymerization

## 2.4 P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> 复合乳液的稳定性

不同条件下制备的复合乳液的离心稳定性结果见表 3. 表 3 中  $P$  表示给定时间内的沉淀率, 即沉淀量与复合乳液总固含量之比.  $P$  值越大表明复合乳液越不稳定. 从表中可以看出, 制备方法对复合乳液的离心稳定性影响较大, 很明显超声辐照原位乳液聚合方法制备的复合乳液 (PTi002U 和 PTi005U) 具有更好的离心稳定性, 4000 r/min 高速离心 2 h 后也只有少量沉淀出现; 而 TiO<sub>2</sub> 先经过超声分散 30 min, 随后通过常规乳液聚合方

Table 3 Centrifugal stability of P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> composite emulsion

	$P$ (%) at 60 min	$P$ (%) at 120 min	Charged TiO <sub>2</sub> (%)
PTi002U	0.66	0.70	1.64
PTi005U	1.55	2.10	4.00
PTi005C	3.90	4.12	4.00

法制备的复合乳液 (PTi005C), 离心 1 h, 其沉淀量就接近了初始 TiO<sub>2</sub> 的添加量, 并且上层清液变得几乎透明. 超声制备的复合乳液静置存放 1 年, 除底部少许凝聚物外, 无分层沉淀.

## REFERENCES

- 1 Imai Y, Itoh H, Naka K, Chujo Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 4343 ~ 4346
- 2 Xiong Mingna(熊明娜), Zhou Shuxue(周树学), Chen Hui(陈辉), Wu Limin(武利民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (3): 417 ~ 422
- 3 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 4 Zhang Z Y, Yin Y D, Gates B, Xia Y. *Adv Mater*, 2000, 12: 206 ~ 209
- 5 Smith A P, Spontak R J, Ade H, Smith S D, Koch C C. *Adv Mater*, 1999, 11: 1277 ~ 1281
- 6 Gangopadhyay R, De A. *Chem Mater*, 2000, 12: 608 ~ 622
- 7 Wang Q, Xia H S, Zhang C H. *J Appl Poly Sci*, 2001, 80: 1478 ~ 1488
- 8 Yin Y D, Xu X L, Xia C J, Ge X W, Zhang Z C. *Chem Commun*, 1998, 941 ~ 942
- 9 Liao Y Q, Wang Q, Xia H S. *Poly International*, 2001, 50: 207 ~ 212
- 10 Suslick K S. *Science*, 1990, 247: 1439 ~ 1445
- 11 Kruss P, Patrabay T J. *J Phys Chem*, 1985, 89: 3379 ~ 3384
- 12 Biggs S, Grieser F. *Macromolecules*, 1995, 28: 4877 ~ 4882
- 13 Chou H C, Stoffer J O. *J Appl Poly Sci*, 1999, 72: 827 ~ 834

## PREPARATION OF P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES THROUGH ULTRASONICALLY INITIATED *in situ* EMULSION POLYMERIZATION

WNAG Chao, WNAG Qi, QIU Guihua

(The State Key Lab of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** A new and simplistic method, ultrasonic irradiation technique was employed to prepared poly(*n*-butyl acrylate-*co*-methyl methacrylate-*co*-methacrylic acid) [P(BA-MMA-AA)]/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. By taking advantage of the multiple effect of ultrasound, such as dispersion, pulverization, activation and initiation, the aggregates of TiO<sub>2</sub> particles can be broken down. The polymerization of monomers BA, MMA, and functional monomer AA proceeded while TiO<sub>2</sub> particles were redispersed by ultrasound. The stable P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> nanocomposite emulsion was obtained. The effects of several main factors, such as surfactant concentration, monomers concentration and the amount of TiO<sub>2</sub>, on polymerization rate were investigated. The experimental results showed that with increase in SDS surfactant concentration and decrease in monomers concentration and the amount of TiO<sub>2</sub> the polymerization rate increased. TEM, SEM and FTIR analyses confirmed that polymers were present on TiO<sub>2</sub> surface, and there was strong interaction between TiO<sub>2</sub> and polymers with carboxylic functional groups. DSC, GPC, <sup>1</sup>H-NMR characterizations showed that with the introduction of TiO<sub>2</sub>, the average molecular weight of the obtained copolymer decreased, molecular weight distribution became wide, and the BA content of copolymer chains increased compared to that of the pure copolymer, resulting in lower *T<sub>g</sub>*. This method has the following advantages, (1) aqueous medium, (2) without any additional chemical initiator, (3) lower reaction temperature, usually near ambient temperature, (4) ease of operating and (5) the encapsulated polymer layer can be well designed to meet different requirements.

**Key words** Emulsion polymerization, Nanocomposite, Titanium dioxide, Ultrasound