

# 巯基聚甲基丙烯酸甲酯纳米球的制备与表征

胡成龙<sup>1</sup>, 鲁少林<sup>1</sup>, 黄晔德<sup>2</sup>, 刘继延<sup>1</sup>, 王亮<sup>1</sup>

(1.江汉大学 光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室, 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056;

2.中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

**摘要:**采用无皂乳液聚合法制备了单分散、直径为120 nm左右的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米球,然后利用3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MATS)和3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)对PMMA纳米球进行表面改性,在其表面包覆一层均匀的巯基,制备成PMMA-SH纳米球,用于合成有序材料的聚合物模板。通过红外光谱、拉曼光谱、热分析系统和扫描电子显微镜对产物的结构进行了表征,研究结果表明,产物PMMA-SH纳米球具有较高的玻璃化转变温度、分散性好、尺寸均匀。

**关键词:**聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA); 纳米球; 巯基

**中图分类号:** O632.52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-0143(2013)03-0009-04

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有良好的光学性、耐冲击性、耐候性、耐燃性及美观性,主要用作建筑的天窗材料、航空透明材料、仪表防护罩、车窗玻璃、光学镜片、文具及生活用品等<sup>[1]</sup>。近年来,无定形PMMA纳米球广泛应用于电池材料、薄膜材料和光学器件材料<sup>[2]</sup>,特别是在作为设计合成有序结构材料的模板方面具有突出的贡献。一些具有独特有序结构的材料如微孔结构、介孔结构和准有序的亚微米结构,可以用PMMA纳米球或微球作为模板来合成<sup>[3-5]</sup>,从而应用于生物化学、合成化学、催化反应、光电材料、吸收和分离、微型反应器、光子催化剂和化学传感器<sup>[3,6-7]</sup>。因此,合成表面具有极性键结构的PMMA纳米球对于合成有序结构材料或利用PMMA纳米球平版印刷技术(Nanosphere Lithography)制备成规整的模板结构,在材料学领域具有重要的意义。本文通过两步合成法,制备出尺寸较小、均匀和分散性较好的表面具有极性巯基的PMMA-SH纳米球。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市百世化

工有限公司;无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH),分析纯,广东光华化学厂有限公司;氢氧化钙(Ca(OH)<sub>2</sub>),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氯仿(CHCl<sub>3</sub>),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,阿拉丁试剂;3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS),分析纯,Alfa公司(英国);3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MATS),分析纯,Alfa公司(英国);过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>),分析纯,广州化学试剂厂;二次蒸馏水,自制。

### 1.2 主要仪器设备

显微共焦拉曼光谱仪(Via Laser),英国雷尼绍公司;扫描电子显微镜(S-4800),日本日立公司;红外光谱(Nicolet/Nexus 670),美国Thermo公司;调制式示差扫描量热仪(TAMDC2910),美国。

### 1.3 PMMA纳米球的制备

设置磁力搅拌器转速为600 r/min,在三颈瓶上连接N<sub>2</sub>和冷凝管,反应温度为80℃,加入80 mL H<sub>2</sub>O,3.7 mL MMA单体,N<sub>2</sub>恒温20 min后,加入20 mL的K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(4.9 mmol/L)水溶液(0.0265 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>),反应4 h后降温至室温。对乳液进行离心分离,乙醇清洗2~3次后分散于100 mL水中,超声形成乳液。

收稿日期:2013-05-13

基金项目:江汉大学博士科研启动经费项目(2012024)

作者简介:胡成龙(1983—),男,讲师,博士,研究方向:拉曼光谱在聚合物中的应用研究及光电高分子材料的合成应用。

#### 1.4 PMMA-SH纳米球的制备

取上述50 mL PMMA乳液稀释至100 mL,置于三颈瓶中,通 $N_2$ ,接冷凝管,设置磁力搅拌转速为600 r/min,反应温度为80 ℃,加入0.36 mL MATS,混合10 min后,加入0.02 g  $K_2S_2O_8$ 聚合2 h后,对乳液进行离心,乙醇清洗2~3 min后分

散于100 mL水中。取100 mL经过MATS修饰的PMMA乳液置于圆底烧瓶中,加入0.26 mL MPTMS,  $N_2$ 保护下室温持续反应24 h,最后将产物离心分离,乙醇清洗2~3次,真空干燥,制得PMMA-SH纳米球<sup>[8]</sup>,如图1所示。

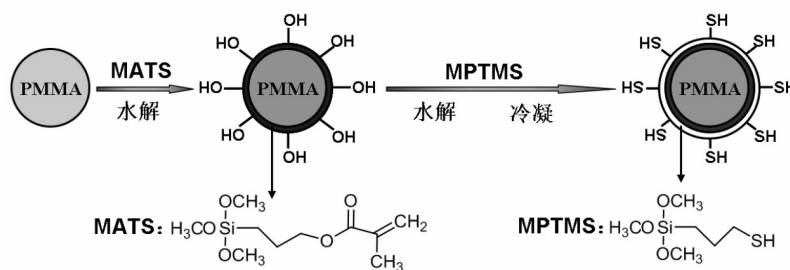


图1 PMMA-SH纳米球的制备过程

## 2 结果与讨论

### 2.1 PMMA-SH纳米球的红外光谱和拉曼光谱

红外光谱和拉曼光谱都属于分子振动光谱的范畴,相同点在于:对于一个给定的化学键,其红外吸收频率与拉曼位移相等。因此,对某一给定的化合物,某些峰的红外吸收波数和拉曼位移完全相同,两者都反映分子的结构信息。不同点在于:红外光谱的入射光及检测光均为红外光,而拉曼光谱的入射光大多数是可见光,散射光也是可见光;红外光谱测定的是光的吸收,而拉曼光谱测定的是光的散射;对于极性基团来说,红外光谱的测量非常有效,对于非极性基团,拉曼光谱具有良好的散射信息。因此,拉曼光谱与红外光谱两种技术包含的信息通常是互补的。图2是PMMA纳米球和PMMA-SH纳米球的红外光谱

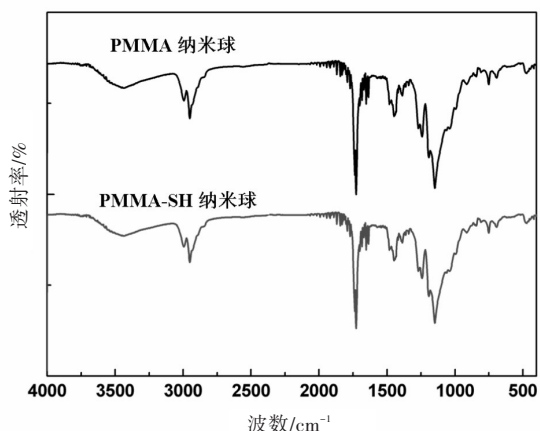


图2 PMMA纳米球和PMMA-SH纳米球的红外光谱图

图,两者红外光谱并无明显差别,主要是因为PMMA-SH纳米球中的巯基表现出较强的活性,巯基基团的伸缩振动受阻,导致巯基的红外吸收大大降低。

为了证明PMMA-SH是否合成,拉曼光谱用来表征其结构,如图3所示,其中602  $cm^{-1}$ 归属为C-C-O的伸缩振动,804  $cm^{-1}$ 归属为C-O-C的伸缩振动,970  $cm^{-1}$ 归属为 $CH_3$ 的摇摆振动,1450  $cm^{-1}$ 归属为 $\alpha-CH_3$ 的C-H弯曲振动,1730  $cm^{-1}$ 归属为C=O双键的对称伸缩振动,2570  $cm^{-1}$ 归属为S-H的伸缩振动,2950  $cm^{-1}$ 归属为C-H的伸缩振动<sup>[9]</sup>。由此可知,巯基已成功接枝到PMMA球表面。

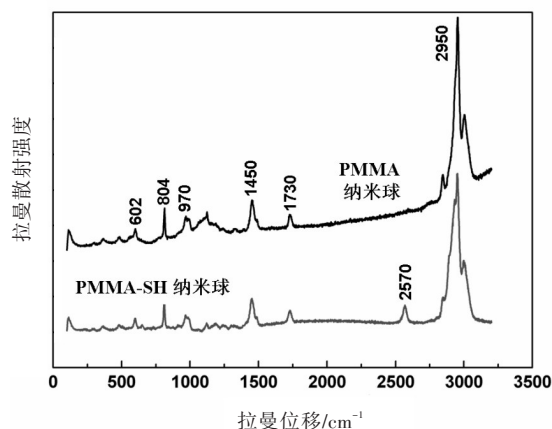


图3 PMMA纳米球和PMMA-SH纳米球的拉曼光谱图

### 2.2 PMMA-SH纳米球的热分析

在PMMA纳米球作为模板聚合物时,对于不

同合成材料,除去模板的方式也不一样,如可以采用相应的溶剂来除去PMMA纳米球模板,也可以采用在较高的温度下,利用热分解作用除去模板。对于后一种除去模板的方式,PMMA纳米球的玻璃化转变温度( $T_g$ )显得尤为重要。图4是PMMA纳米球和PMMA-SH纳米球的DSC图谱,由图4可知,PMMA纳米球的 $T_g$ 为124℃,而PMMA-SH纳米球的 $T_g$ 为134℃,说明PMMA纳米球接上巯基之后,其 $T_g$ 有了较大的提高,这主要是巯基具有很强的极性,聚合物纳米之间具有较强的相互作用力,使得巯基所形成的空间限制了聚合物分子链段的运动,从而使聚合物的玻璃化温度提高。因此,PMMA-SH纳米球作为高温下合成有序结构的模板时表现出良好的优势。

### 2.3 PMMA-SH纳米球的形貌分析

无皂乳液聚合法是制备均匀洁净的聚合物球的有效手段。图5是所制备的PMMA纳米球和PMMA-SH纳米球的SEM照片,由图5的左图可见,所制备的PMMA粒子粒径均一,表面较为光

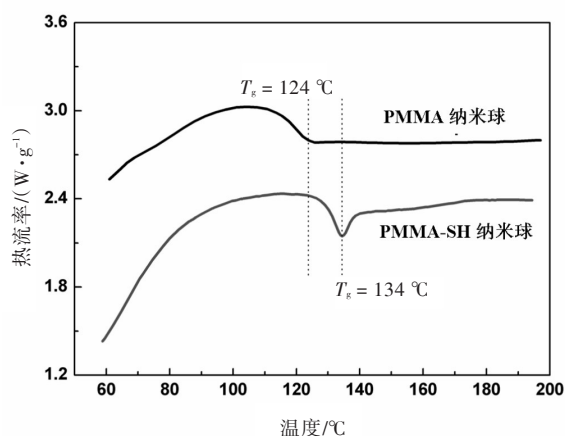


图4 PMMA纳米球和PMMA-SH纳米球的DSC图谱

滑,直径在120 nm左右。随后加入的MPTMS通过水解和硅羟基缩合接枝到粒子表面,使PMMA表面带上巯基。从图5的右图可知,纳米球的粒径仍然分布均匀,并没有新的粒子形成,表明MATS和MPTMS是在原来的PMMA纳米球上进行聚合与缩合,并没有重新成核形成新的粒子。经过MATS和MPTMS表面修饰后,纳米球的粒径由修饰前的120 nm左右增大至140 nm左右。

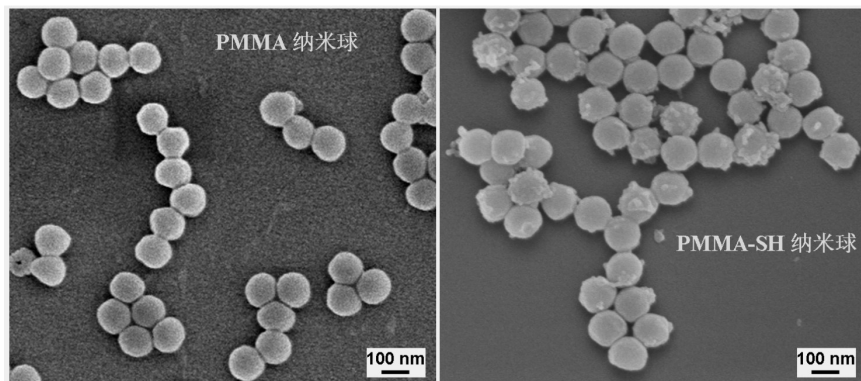


图5 PMMA纳米球和PMMA-SH纳米球的SEM图

## 3 结论

采用无皂乳液聚合法制备了单分散、直径为120 nm左右的PMMA纳米球。拉曼光谱表明:利用MATS和MPTMS对PMMA纳米球进行表面改性,成功地在其表面包覆一层均匀的巯基,制备成PMMA-SH纳米球;热分析表明:PMMA-SH纳米球的玻璃化转变温度相比于PMMA纳米球提高了10℃,可用于高温下合成有序材料的聚合物模板;扫描电子显微镜表明:制备的PMMA-SH纳米球分散性好、尺寸均匀,大小约为140 nm。

### 参考文献:

- [1] Huang X Y, Brittain W J. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization [J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 3255-3260.
- [2] Wang J, Chen C Y, Buck S M, et al. Molecular chemical structure on poly (methylmethacrylate) (PMMA) surface studied by sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 12118-12125.
- [3] Kim I D, Rothschild A, Hyodo T, et al. Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films [J]. *Nano Lett*,

- 2006, 6: 193-198.
- [4] Kamio E, Yonemura S, Ono T, et al. Microcapsules with macroholes prepared by the competitive adsorption of surfactants on emulsion droplet surfaces [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 13287-13298.
- [5] Wang X J, Hu D D, Yang J X. Synthesis of PAM/TiO<sub>2</sub> composite microspheres with hierarchical surface morphologies [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 2610-2621.
- [6] Wang S B, Xu F H, He H S, et al. Novel Alginate-Poly (L-histidine) microcapsules as drug carriers: in vitro protein release and short term stability [J]. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 408-414.
- [7] Holland B T, Blanford C F, Do T, et al. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites [J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 795-805.
- [8] 陈志华, 吴政, 张其清, 等. PMMA 纳米球的制备及其银膜包覆技术 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29 (10): 2070-2073.
- [9] Willis H A, Zichy V J I, Hendra P J. The laser-Raman and infra-red spectra of poly(methyl methacrylate) [J]. *Polymer*, 1969, 10: 737-746.

## Preparation and Characterization of Sulfydryl Polymethylmethacrylate Nanosphere

HU Cheng-long<sup>1</sup>, LU Shao-lin<sup>1</sup>, HUANG Ye-deng<sup>2</sup>, LIU Ji-yan<sup>1</sup>, WANG Liang<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, Hubei, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China)

**Abstract:** With soap free emulsion polymerization, prepares polymethylmethacrylate (PMMA) nanosphere which the diameter is around 120nm and the nanosphere is monodisperse, then surface modifies the PMMA nanosphere with 3-CTrimethoxysilyl propyl methacrylate (MATS) and (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS), covers a layer of even sulfydryl on the surface, makes the PMMA-SH nanosphere, to use as the polymer template for synthesising the ordering material. Characterizes the structure of the product with infra-red spectrum, Raman spectrum, thermal analysis system and scanning electronic microscope, the results show the PMMA-SH nanosphere have the features of high glass transition temperature, good disperse and even size.

**Key words:** polymethylmethacrylate (PMMA); nanospheres; sulfydryl

(责任编辑: 叶冰)