

文章编号:1673-9981(2010)04-0675-04

# 核心电晕聚合物纳米复合材料的制备与表征

户献雷, 章明秋, 容敏智, 阮文红

(中山大学材料科学研究所, 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 51027)

**摘要:**采用甲基丙烯酸甲酯和二乙醇胺通过迈克尔加成反应合成超支化单体,在对甲苯磺酸的催化下进一步合成单分子量分布的树枝状聚合物,并以此为电晕接枝到KH550改性过的纳米SiO<sub>2</sub>粒子,经核磁共振氢谱、凝胶色谱、红外光谱、热失重分析,结果表明在SiO<sub>2</sub>纳米粒子表面高度接枝了单分子量分布的树枝状聚合物。

**关键词:**树枝状聚合物; 二氧化硅; 纳米复合材料; 聚合物电解质

**中图分类号:** TQ050.4; TQ0631.6

**文献标识码:** A

超支化聚合物具有高度支化的结构,可以有效防止链段的结晶,因而超支化聚合物多数是完全无定形的,而且其分子形态近似球形,增加了聚合物的自由体积,有利于链段运动,这类聚合物还高度可溶,易于加工。由于具有这些突出的特点,超支化聚合物在聚合物电解质领域受到了高度关注,但超支化聚合物作为电解质的整体缺点是常温下电导率达不到使用要求( $10^{-3}$  S/cm)<sup>[1-3]</sup>,此外超支化聚合物由于缺少链缠结,其力学性能很差,是一种脆性聚合物,限制了其在聚合物电解质膜中的应用。前期研究表明在聚合物-锂盐复合体系中加入无机填料可以提高其电导率的同时改善体系的机械性能<sup>[4-5]</sup>。本文采用采用纳米SiO<sub>2</sub>为核,超支化聚合物为电晕,成功合成出一种高度接枝核心电晕聚合物纳米复合材料,该类材料在锂离子聚合物电解质领域有潜在的应用价值。

## 1 复合材料的制备

采用甲基丙烯酸甲酯和二乙醇胺为起始原料合成了AB<sub>2</sub>单体(N,N-二羟乙基-3-胺基甲基丙酸甲酯),在对甲苯磺酸的催化下进一步合成单分子量分布的端羟基树枝状聚合物,最后在KH550改性过的纳米SiO<sub>2</sub>表面进行高密度接枝,接枝后有机无机

杂化复合物是一种纳米类流体材料。

### 1.1 实验原料

甲基丙烯酸甲酯、对甲苯磺酸、二乙醇胺均为分析纯,广州市金华大化学试剂有限公司产品;纳米SiO<sub>2</sub>,牌号Aerosil380,粒径7 nm,比表面积380 m<sup>2</sup>/g,德国德固赛公司产品;硅烷偶联剂KH-550和 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷,南京曙光化工总厂产品。

### 1.2 纳米SiO<sub>2</sub>表面预处理

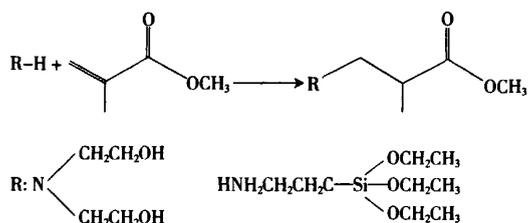
称取经110℃真空干燥24 h的纳米SiO<sub>2</sub>和KH-550置于500 ml的四颈烧瓶中, $m(\text{KH-550}) : m(\text{SiO}_2) = 2 : 1$ ,以95%乙醇为溶剂,超声分散30 min后,移入油浴中,在乙醇回流温度下机械搅拌10 h,得到表面引入氨基的纳米SiO<sub>2</sub>,该胺基可参与下一步的反应。

### 1.3 N,N-二羟乙基-3-胺基甲基丙酸甲酯的合成和接枝SiO<sub>2</sub>

向1.2部分所述的体系中加入0.3 mol甲基丙烯酸甲酯和0.33 mol二乙醇胺,混合物在室温和通氮气的条件下,搅拌30 min后升温至45℃反应12 h,然后抽真空以除去溶剂和未反应物,得到N,N-二羟乙基-3-胺基甲基丙酸甲酯单体和接枝改性过的纳米SiO<sub>2</sub>,反应方程式如下:

收稿日期:2010-10-20

作者简介:户献雷(1981—),男,河南清丰人,博士研究生。



#### 1.4 接枝超支化聚合物

向 1.3 部分所述的反应体系中加入 0.3 g 对甲苯磺酸,于 120 °C 下搅拌反应 12 h,停止反应后将产物抽滤,无水乙醇洗涤,然后放入索式抽提器内用无水乙醇抽提 24 h,除去未反应的单体,所得产物在 80 °C 下真空干燥 12 h,图 1 为其结构示意图。

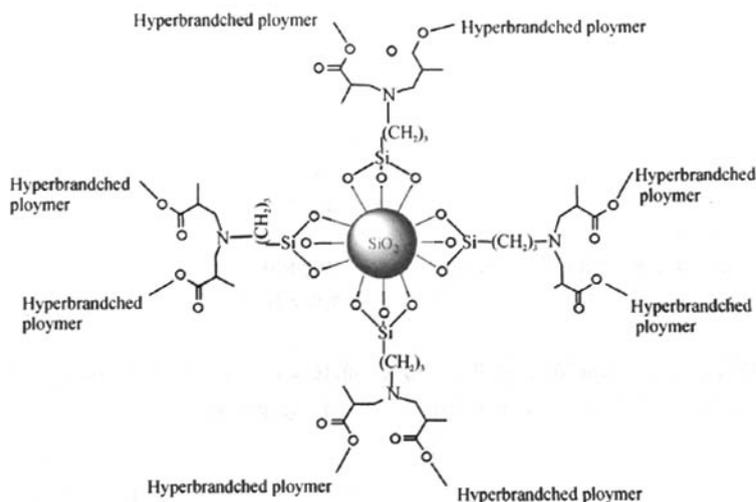


图 1 核心电晕聚合物纳米复合材料结构示意图

## 2 合成产物的表征

### 2.1 核磁共振氢谱和质谱分析

对合成超支化反应的  $AB_2$  单体(N, N-二羟乙基-3-胺基甲基丙酸甲酯)进行了核磁共振和质谱分析。

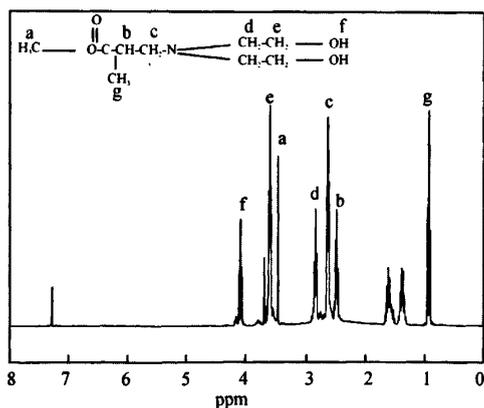


图 2 N, N-二羟乙基-3-胺基甲基丙酸甲酯的核磁共振图谱

图 2 为合成  $AB_2$  单体 N, N-二羟乙基-3-胺基甲基丙酸甲酯的核磁共振图谱,各个 H 位移峰的归属如图所标.在化学位移 5.5 ppm 和 6.00 ppm 未看到 C=C 双键两个活泼 H 的特征峰,可以推测甲基丙烯酸甲酯和二乙醇胺成功发生了加成反应.随后的质谱分析发现了该化合物的分子离子峰  $(M+1)$  ( $m/z=206.5$ ) 和特征碎片粒子 ( $m/z=86, 99, 105$ ).结合核磁共振氢谱和质谱,可以断定成功合成了超支化单体 N, N-二羟乙基-3-胺基甲基丙酸甲酯。

### 2.2 纳米粒子接枝改性前后的红外光谱表征

KH550 对纳米  $SiO_2$  表面处理后, KH550 的乙氧基发生醇解,图 3 谱图(a)中  $2980\text{ cm}^{-1}$  处  $-\text{CH}_3$  伸缩振动吸收峰和  $960\text{ cm}^{-1}$  处 C—O 伸缩振动吸收峰在图 3(b)图中消失,可以断定 KH550 的三个乙氧基完全发生醇解,同时在图 3(b)中未发现 Si—OH 的振动吸收峰,说明水解后的 KH550 完全和  $SiO_2$  表面的 OH 发生了反应,因此 Si—O— $C_2H_5$  结构转为 Si—O—Si 结构,  $1030\text{ cm}^{-1}$  的 Si—

O吸收峰也移向高波数  $1110\text{ cm}^{-1}$ . 谱图 c 在  $3390\text{ cm}^{-1}$  处有一OH 宽而强的伸缩振动吸收峰,同时在  $2950\text{ cm}^{-1}$  出现了一 $\text{CH}_3$  吸收峰, $1460\text{ cm}^{-1}$  出现了一 $\text{CH}_2$ —变形振动吸收峰,以及由于 N 原子给电子影响在  $1610\text{ cm}^{-1}$  出现了  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰,由此可推断出树枝状聚胺酯接枝到了 KH550 修饰的纳米  $\text{SiO}_2$  的表面.

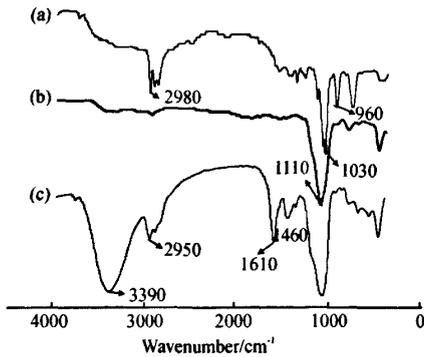


图3 红外光谱图

(a) KH550; (b)  $\text{SiO}_2$ -KH550;

(c)  $\text{SiO}_2$ -KH550-g-Hyperbranched polymer

2.3 接枝超支化聚合物的分子量测定(GPC)

采用氢氟酸刻蚀法<sup>[6]</sup>纯化纳米  $\text{SiO}_2$  上的超支化聚合物,采用 DMF 为溶剂配制浓度为  $10\text{ g/L}$  的溶液进行 GPC 测试,测试结果如表 1 所示.

表 1 超支化聚合物分子量测试结果

$M_n$	$M_w$	$M_p$	$M_z$	$M_{z+1}$	$M_z/M_w$	$M_{z+1}/M_w$
2903	2966	3115	3026	3084	1.020292	1.039824

可以看出合成出的树枝状大分子的分子量的多分散系数为 1.020292,近似单分散性大分子.  $\text{AB}_2$  单体(N, N-二羟乙基-3-胺基甲基丙酸甲酯)分子量为 205,在生成超支化缩聚过程中每生成一代会脱去  $2n$  个甲醇分子,再考虑到 KH550 对分子量的影响,由此可以推算出得到的是第三代超支化聚合物,其结构示意图如图 4 所示.

由图 5 的热重分析曲线可以看出, KH-550 改性  $\text{SiO}_2$  (曲线 a) 在热失重过程中发生了质量损失,说明 KH-550 完成了对  $\text{SiO}_2$  的改性. 对此 TG 曲线

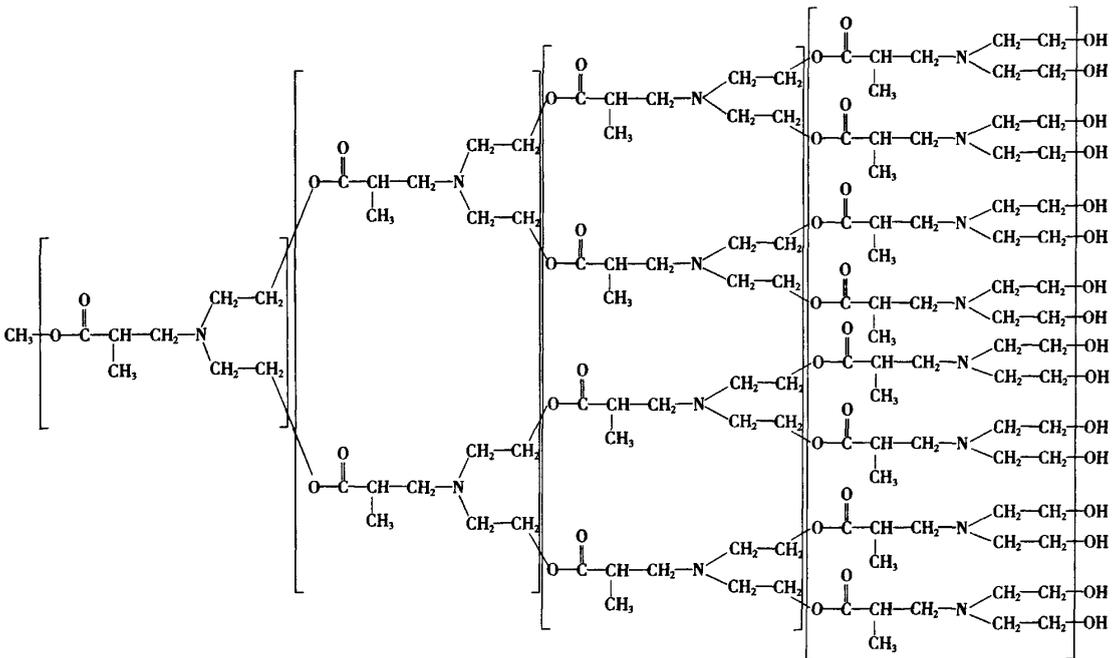


图4 超支化聚合物的结构示意图

#### 2.4 接枝纳米粒子的热失重分析

进行微分析可以得出快速分解温度在 310℃, 到 370℃ 趋于平稳, 质量损失率约为 18.31%, 硅烷偶联剂接枝率为 22.4%。由 KH550 表面处理过的 SiO<sub>2</sub> 接枝超支化聚合物的 TG 曲线(曲线 b)可以看出, 图中有两个明显的质量损失区间: 第一个分解温度区间在 175℃~216℃, 快速分解温度为 202℃。第二个分解温度区间在 230℃~372℃, 该区间与 KH-550 改性 SiO<sub>2</sub> 的 TG 曲线中的分解温度区间相近, 可推断第二个分解温度为硅烷偶联剂的分解温度, 第一个分解温度区间为接枝的树枝状大分子的热分解温度。通过分析计算可得接枝率为 39.6%, 由此可以推测在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面高密度接枝了一层树枝状大分子。

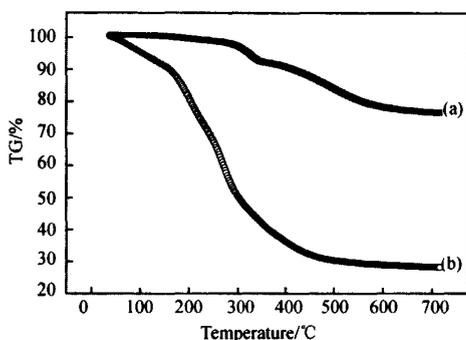


图5 热重分析曲线

(a) SiO<sub>2</sub>-KH550; (b) SiO<sub>2</sub>-KH550-g-Hyperbranched polymer

### 3 结论

以甲基丙烯酸甲酯和二乙醇胺为反应物, 在 KH550 表面处理过的纳米 SiO<sub>2</sub> 表面密集接枝了近似单分子量分布的树枝状聚合物。该复合物具有典型的核电晕结构(core-corona), 可预测该结构材料在锂离子聚合物电解中有潜在的应用。下一步的工作是进一步研究其电化学稳定窗口和离子导电性能。

#### 参考文献:

- [1] ITOH T, ICHIKAWA Y, HIRATA N, et al. Effect of branching in base polymer on ionic conductivity in hyperbranched polymer electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 150: 337-345.
- [2] WEN Z Y, ITOH T, ICHIKAWA Y, et al. Blend-based polymer electrolytes of pol (ethyleneoxide) and hyperbranched poly[bis(triethylene glycol)benzoate] with terminal acetyl groups [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 134: 281-289.
- [3] WATANABE M, HIRAKIMOTO T, MUTOH S, et al. Polymer electrolytes derived from dendritic polyether macromonomers. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 399-404
- [4] LIU B C, LI F, MA L P, et al. Advanced Materials for Energy Storage [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: E28-E62.
- [5] NUGENT B J L, MOGANTY S S. Nanoscale organic hybrid electrolytes [J]. *Adv Mater*, 2010, 22, 3677-3680.
- [6] 喻颖. 超支化聚合物接枝改性纳米无机粒子及其环氧树脂复合材料的摩擦磨损性能研究 [D]. 广州: 中山大学, 2010.

## The fabrication and characterization of newcore-corona nanocomposites

HU Xian-lei<sup>1</sup>, RUAN Wen-hong, ZHANG Ming-qiu, RONG Min-zhi

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education of China, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** In this paper, a hyperbranched monomer was synthesized by methyl methacrylate and diethanolamine through Michael addition reaction and then used for further preparation of single molecular weight distribution dendritic polymer under p-toluenesulfonic acid catalyst. The dendritic polymer was grafted to nano-SiO<sub>2</sub> particles modified by KH550 as a corona. NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, infrared spectroscopy and thermal gravimetric analysis results showed that the surface of SiO<sub>2</sub> nanoparticles was densely grafted by single molecular weight distribution dendritic polymers.

**Key words:** dendritic polymer; SiO<sub>2</sub>; nanocomposites; polyelectrolyte