

文章编号: 1000-5277(2008) 03-0064-05

胶态二氧化锆纳米晶/ 聚甲基丙烯酸甲酯复合物的制备与表征

林 妹, 关怀民*, 章文 贡

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350108)

摘要: 以正 基氧锆为无机氧化锆前体, 采用水解溶胶-凝胶法合成了不同掺杂量的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) / 二氧化锆 (ZrO₂) 复合物, 并用浸渍/ 提拉镀膜和浇注法制备了 PMMA / ZrO₂ 复合薄膜. 借助 X-射线衍射、红外光谱、紫外-可见光谱、荧光光谱、热重手段研究了复合薄膜的结构和性能. 结果表明, 相对温和条件下制备得到 PMMA 与单斜晶型 ZrO₂ 纳米复合物, 加入纳米氧化锆后, PMMA 的热稳定性和可见光透光性能提高, 尤其是发光性能明显增强.

关键词: 溶胶-凝胶法; 二氧化锆; 聚甲基丙烯酸甲酯; 热稳定性; 光致发光

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Monoclinic Zirconia / PMMA
Composites Via a Sol-gel Process

LIN Mei, GUAN Huai-min*, ZHANG Wen-gong

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Using zirconium n-butoxide as the precursor of zirconia, the PMMA / colloidal nano-ZrO₂ composites with the different contents of ZrO₂ were successfully synthesized by the hydrolytic sol-gel technique. And the resulting PMMA / ZrO₂ composite films were fabricated by the dip coating and casting methods. The structure and properties of the PMMA / ZrO₂ composites were characterized by X-ray diffraction, FTIR, UV/Vis, fluorescence spectrum, TGA techniques. The results showed that the nano sized zirconia with monoclinic form could be formed by sol-gel method under lower temperature without roasting. The morphologies studies indicated the embedding of the zirconia in the PMMA matrix. The thermal stability and photoluminescence properties of PMMA were evidently enhanced after loading zirconia.

Key words: sol-gel; zirconium dioxide; polymethyl methacrylate; thermal stability; photoluminescence

氧化锆因具有熔点高、折射率高、强度大、耐腐蚀、耐磨损、化学和热稳定性及抗蚀性能良好, 以及在可见和近红外区低的吸收和色散等优点, 是一种用途广泛的无机非金属材料. 在红外防伪、液晶显示器、冶金等领域已显示出广阔的应用前景^[1- 2]. 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为一种热塑性塑料, 由于它的一些独特优点如优良的光学透明性, 极好的可见和红外区透过率, 质轻而不易破碎、能注射成型, 在许多领域包括光学领域有着广泛的应用^[3]. 但由于 PMMA 自身的缺陷, 如耐磨和耐高温性差及易老化等, 一定程度上限制了在工业上的应用. 由于氧化锆纳米粒子表面缺陷多、表面积大和表面自由能高等因素容易发生团聚, 使得其应有的性能难以发挥^[4]. 而将纳米粒子引入到聚合物链中

收稿日期: 2007-10-09
基金项目: 福建省纳米重大专项资助项目 (2005HZ01- 5)
作者简介: 林妹 (1981—), 女, 福建福安人, 硕士研究生.

* 通讯作者: gnanhmt@yahoo.com.cn

不仅可以使纳米粒子性能稳定，还可以结合纳米粒子和聚合物两者的特性，产生许多特异的性能和更广阔的应用。

本文通过溶胶-凝胶和温和的热后处理技术制备含纳米氧化锆的聚甲基丙烯酸甲酯复合物，运用 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (FTIR)、紫外-可见光谱 (UV-Vis)、荧光光谱等方法研究复合膜的结构，探讨了氧化锆对聚甲基丙烯酸甲酯膜的热稳定性和光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

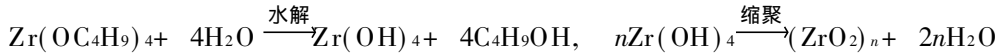
丁基氧锆 () ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ，质量分数 80% 的正丁醇溶液，Johnson Matthey 的 Alfa 公司)；甲基丙烯酸甲酯 (AR，国药集团化学试剂有限公司)，使用前经减压蒸馏后低温保存；乙酰丙酮 (AR，国药集团化学试剂有限公司)；正丁醇 (AR，上海试剂一厂)；冰醋酸 (AR，国药集团化学试剂有限公司)；丙酮 (AR，广东汕头市西陇化工厂)；偶氮二异丁腈 (AR)，用 95% 乙醇作为溶剂，重结晶法精制^[5]。

1.2 聚甲基丙烯酸甲酯的合成

用纯化的偶氮二异丁腈作为引发剂，自由基机理引发甲基丙烯酸甲酯制备聚甲基丙烯酸甲酯^[5]。

1.3 锆溶胶的制备

在不断搅拌下将正丁基氧锆丁醇溶液、冰醋酸、正丁醇按一定的体积比 (2.5 1 1) 混合。将适量的蒸馏水缓缓地滴入，在室温条件下借助冰醋酸催化剂和醇水溶液，正丁基氧锆进行水解和缩聚 (反应式如下所示)，6 h 后得到透明的含锆溶胶。将得到的部分锆溶胶于室温干燥后，先后置于 80 的烘箱中进行热处理 24 h 和 80 真空干燥 12 h，用于结晶性能的分析。



1.4 PMMA / ZrO₂ 混合溶胶的制备

在室温下，将适量的 PMMA 溶于丙酮中。取一定量上述透明的锆溶胶，在剧烈搅拌下缓慢地加入到 PMMA 的丙酮溶液中，然后加入少量用于稳定溶胶的乙酰丙酮^[6]，继续搅拌至混合体系均相透明。按照不同的 PMMA 和 ZrO₂ 质量比配置一系列 PMMA / ZrO₂ 混合溶胶。

1.5 PMMA / ZrO₂ 复合膜的浸渍 / 提拉法制备

将石英玻璃依次用丙酮、碱液、酸液、蒸馏水冲洗，再用丙酮漂洗，在红外灯下烘干。洗净干燥的石英玻璃垂直地浸渍到上述 PMMA / ZrO₂ 混合溶胶中，然后用拉膜机，以 30 × 10 cm / min 的提拉速度稳定地拉出液面，在拉出的过程中，丙酮慢慢地挥发，附着在石英玻璃上的溶胶迅速凝化并同时干燥，从而形成一层均匀且透明凝胶复合膜。复合薄膜在室温下完全干燥后，用与锆溶胶相同的方法进行热处理。将 PMMA / ZrO₂ 复合薄膜样品编号为 PMMA-X (X 为 0.5%，1%，5%，10%，15%，20%)，其中 X 为复合体系中 ZrO₂ 的质量分数 (下文编号中百分号省略)。

1.6 PMMA / ZrO₂ 复合膜的表征

X 射线衍射采用 X'Pert MPD 型 X-射线衍射仪 (Philips)，测试条件为铜靶 ($\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$)，管压 40 kV，管流 40 mA，扫描速率 3 ° / min，步长 0.02 °；红外光谱采用 Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet)，衰减全反射 (ATR) 法，扫描波段为 4 000 ~ 650 cm^{-1} ，扫描次数为 32 次，分辨率 4 cm^{-1} ；紫外-可见光谱采用 Lambda 850 UV/V is 型紫外/可见分光光度计 (PE)；荧光光谱和荧光寿命曲线采用 FL/FS 920 型荧光光谱仪 (Edinburgh Analytical Instrument)；热重分析采用 TGA/SDTA 851e 型热重分析仪 (Mettler-Toledo)，氮气流速 70 mL / min，升温速度 10 ° / min，升温范围 30 ~ 600 °，样品质量 8 mg。

2 结果与讨论

2.1 锆凝胶的结晶性能分析

为了探明本方法制备的锆凝胶的结晶性能和 ZrO₂ 的形成，对锆凝胶和 PMMA / ZrO₂ 复合物干凝胶

进行X-射线衍射谱测试,结果见图1.图1中PMMA-0和PMMA-5在13.3的衍射峰是聚合物PMMA的衍射峰;锆凝胶在28.7处出现衍射峰.在温和的制备条件下,稳定的 ZrO_2 晶相是衍射峰分别在 29° 附近的单斜晶体^[7].由此表明锆干凝胶是 ZrO_2 且呈单斜晶型.从图1中发现,PMMA/ ZrO_2 复合膜在28.7附近均含有衍射峰,且衍射峰强度随着复合物中 ZrO_2 添加量的增加而增强.

2.2 红外光谱

纯PMMA和PMMA/ ZrO_2 复合物的红外光谱见图2.由图2的PMMA红外光谱曲线可见,处于 $1\,735.9\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应于聚合物中酯基的 $C=O$ 伸缩振动特征吸收峰.从PMMA/ ZrO_2 复合物的红外光谱图中不难看出,复合物中PMMA的 $C=O$ 伸缩振动峰均发生红移,表明在PMMA/ ZrO_2 复合物中, ZrO_2 与聚合物侧链的酯基官能团发生了一定的相互作用.在 800 cm^{-1} 附近出现对应于 ZrO_2 的 $Zr-O$ 较弱特征吸收峰^[8],表明复合物中的锆是以 ZrO_2 的形式存在,此结果在对相同热处理制备的干锆溶胶的X-射线衍射曲线的分析中得到证实.

另外,样品PMMA-15和PMMA-20分别在 $1\,557\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,449\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,这是反应体系中乙酸根 CH_3COO- 基团部分取代了 $Zr(OC_4H_9)_4$ 中极易水解的丁基氧基团与 Zr 原子反应生成双齿配合物的 $COO-$ 不对称和对称伸缩振动吸收峰.由于配合作用较强,随着反应的进行,配合物难以完全水解,因而部分配合中间体在凝胶中残留^[9-10]而出现红外吸收峰;当锆含量比较低时,该配合物或可完全水解,或少量残留,因此PMMA-5和PMMA-10没有明显出现凝胶配合物的峰.

2.3 溶剂萃取结果

为了探究PMMA与 ZrO_2 之间存在的相互作用,用PMMA的良溶剂处理PMMA和PMMA/ ZrO_2 复合膜,如果复合物中聚合物与 ZrO_2 之间不存在强的相互作用,那么复合物中的PMMA将完全溶解于溶剂如丙酮中.分别加入一定量的PMMA和PMMA/ ZrO_2 膜到丙酮中,搅拌2 d后离心分离,用丙酮洗涤残留固体并干燥至恒重,结果如表1所示.从表1可知,复合物残留固体的质量分数均比复合物样品中所加入锆的含量大,但并没有随着复合物中锆含量的增大而按比例相应增加.结果说明复合物中PMMA大分子链与 ZrO_2 胶粒之间存在部分共价键^[8].

表1 PMMA和PMMA/ ZrO_2 的丙酮处理结果

样品	$m(\text{溶解前})/\text{g}$	$m(\text{残留固体})/\text{g}$	$\omega(\text{残留固体})/\%$
PMMA-0	0.557 6	0	0
PMMA-5	0.503 0	0.108 8	21.6
PMMA-10	0.507 4	0.176 7	34.8
PMMA-15	0.544 5	0.303 5	55.7
PMMA-20	0.513 4	0.307 3	59.9

2.4 透光性能

图3显示不同无机组分含量的PMMA/ ZrO_2 复合薄膜样品在紫外及可见光区的透射光谱图.从图3可知,PMMA-0.5、PMMA-1和PMMA-5膜在 $500\sim 800\text{ nm}$ 的透光率稍大于PMMA,可见这些含 ZrO_2 的PMMA薄膜具有较高的光学透明性,同时也是一个很好的紫外线屏蔽材料.从图3还可发现,在紫外区波长 300 nm 处显示的 ZrO_2 特征吸收峰^[11],进一步说明在PMMA中确实引入了 ZrO_2 粒子,此结果与X-射线衍射谱和红外光谱一致.此外,透射光谱结果(图略)还显示当氧化锆质量分数 $\geq 10\%$ 时,复合膜的透光率逐渐降低,这可能是由于复合物体系中存在以上红外光谱结果中所述的双齿配合

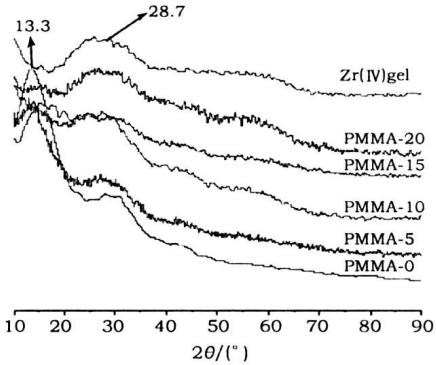


图1 锆干凝胶和PMMA/ ZrO_2 复合膜干凝胶的XRD谱

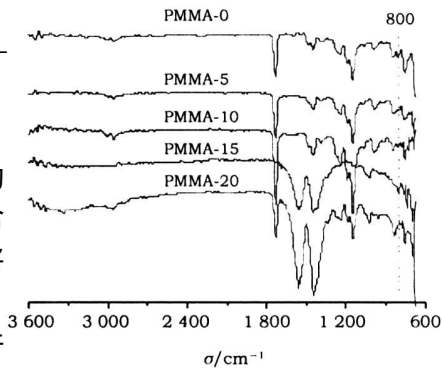


图2 PMMA和PMMA/ ZrO_2 复合物的红外光谱图

物溶胶的缘故. 因PMMA-10、PMMA-15、PMMA-20的透光性能次于PMMA-0、PMMA-0.5、PMMA-1、PMMA-5, 以下测试均以后者为样品.

2.5 光致发光性能

为了考察 PMMA 和 PMMA/ZrO₂ 膜的光致发光性能, 在室温测试了它们的荧光光谱. PMMA 的激发波长在紫外区 300 nm 处, PMMA/ZrO₂ 复合膜的激发波长在可见区 370 ~ 410 nm 之间. PMMA 和 PMMA/ZrO₂ 复合膜的荧光发射光谱见图4. 由图4可知, PMMA 荧光发射光谱峰在可见光区417 nm 处, 峰强较弱. 然而从图4发现, PMMA/ZrO₂ 复合膜的发射光谱峰位置均发生不同程度的红移, PMMA-0.5、PMMA-1、PMMA-5 和 PMMA-10 分别出现在428、490、472、500 nm 处, 而且峰强度明显增加, 复合膜显示更强的荧光强度, 峰位红移和峰强增加是因为存在强相互作用的缘故. 从图4发现, 荧光发光性能与复合物中ZrO₂的添加量有关, 当复合物中ZrO₂的量添加0.5%时, 荧光强度比纯PMMA 提高近8倍; 复合膜PMMA-5的荧光强度达到最大, 但是继续增加氧化物量时, 荧光强度则大幅度减小. 可见ZrO₂的引入改变了聚合物的能量而导致其荧光发射光谱发生变化. 这也可能成为调节发光光谱的一条途径.

荧光寿命是指分子在单线激发态所平均停留的时间. 荧光物质的荧光寿命不仅与自身的结构而且与其所处微环境有关, 因而通过荧光寿命测定可以直接了解所研究体系发生的变化^[12]. 为此测定了PMMA 和不同 ZrO₂ 添加量的 PMMA/ZrO₂ 膜荧光寿命, 见表2. 与PMMA 膜的荧光寿命相比, PMMA/ZrO₂ 复合膜的均延长, 分别是PMMA 膜的2倍(PMMA-0.5)、1.5倍(PMMA-1)和1.3倍(PMMA-5). 由于PMMA 大分子链与氧化锆表面之间通过羰基与Zr(IV)原子形成的强相互作用和PMMA 侧链上羰基的吸电子作用引起分子间彼此接近, 导致能量转移减小, 因而寿命提高. 但是随着复合物中氧化锆量的提高, 更强的PMMA 大分子链与氧化锆表面的相互作用加速了非辐射衰减过程, 使得复合物在激发态发生超快弛豫导致荧光猝灭, 造成荧光寿命缩短^[13].

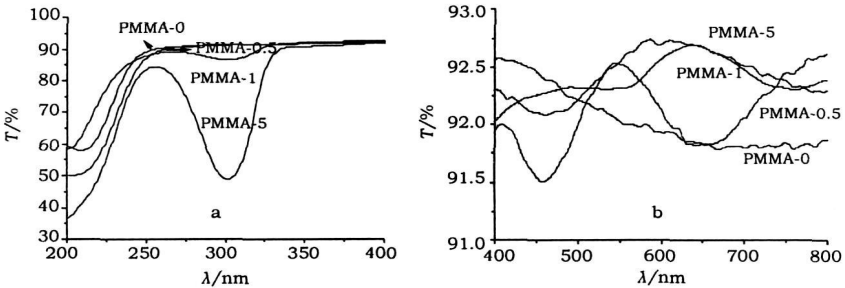


图3 PMMA 和PMMA /ZrO₂ 复合物的透射光谱图

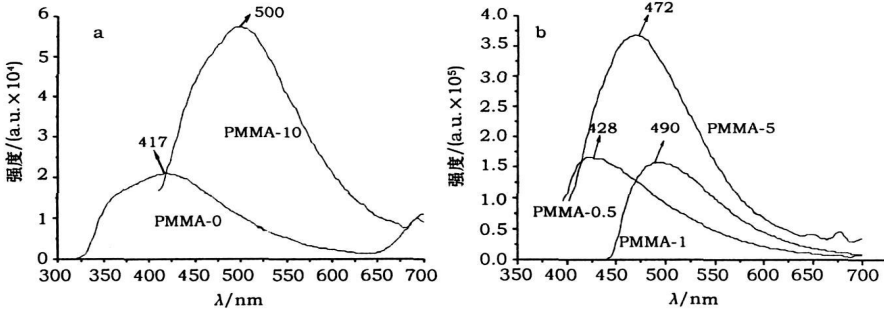


图4 PMMA 和PMMA /ZrO₂ 膜的荧光发射光谱图

见表2. 与PMMA 膜的荧光寿命相比, PMMA/ZrO₂ 复合膜的均延长, 分别是PMMA 膜的2倍(PMMA-0.5)、1.5倍(PMMA-1)和1.3倍(PMMA-5). 由于PMMA 大分子链与氧化锆表面之间通过羰基与Zr(IV)原子形成的强相互作用和PMMA 侧链上羰基的吸电子作用引起分子间彼此接近, 导致能量转移减小, 因而寿命提高. 但是随着复合物中氧化锆量的提高, 更强的PMMA 大分子链与氧化锆表面的相互作用加速了非辐射衰减过程, 使得复合物在激发态发生超快弛豫导致荧光猝灭, 造成荧光寿命缩短^[13].

表2 PMMA 和PMMA /ZrO ₂ 膜的荧光寿命值				ns
样品	PMMA-0	PMMA-0.5	PMMA-1	PMMA-5
τ	2.80	5.73	4.18	3.57

2.6 热重分析

经过对 PMMA/ZrO₂ 复合物的热失重曲线测试得知, 复合物具有非常相似的热失重现象. 表3 比较了复合物与纯PMMA 的热失重分解数据. 从表3 中发现PMMA 的热失重分为3个阶段, 前两个阶段分别是头-头链接和末端引发的乙烯基终端PMMA 的热分解失重, 第3个阶段是PMMA 主链无规断裂引起的热失重^[8], 3个最大分解温度见表3. 对于3个PMMA/ZrO₂ 膜样品, 表3 也显示出PMMA 含有3个热分解阶段. 与纯PMMA 的比较, 复合膜中PMMA 的3个最大热分解温度随着无机物添加量

的增加而逐渐提高. PMMA 热分解温度的增加可能是因为无机物氧化锆与 PMMA 之间部分以化学键的形式结合所致, 此结果是红外光谱分析和溶剂萃取结果即 ZrO_2 与聚合物侧链中的官能团发生了一定的相互作用的一个佐证.

表 3 PMMA 和 PMMA-5 的热失重分析结果

样品	$t_{d2}/$	$t_{d3}/$	$t_{d4}/$	α (残留物)/%
PMMA-0	210	280	370	2.4
PMMA-0.5	230	300	380	4.2
PMMA-1	235	310	385	4.9
PMMA-5	250	315	410	16.2

3 结论

- (1) 本文利用水解溶胶-凝胶技术合成了 PMMA/ ZrO_2 纳米晶复合薄膜, 从红外光谱和溶剂萃取的结果说明无机物 ZrO_2 与 PMMA 之间通过 ZrO_2 表面与酯羰基形成共价键的键合作用.
- (2) 由于纳米级 ZrO_2 的嵌入, PMMA/ ZrO_2 的复合薄膜具有良好的透光性能、热稳定性能, 光致发光性能显著提高.
- (3) 与一般溶胶-凝胶法的后处理温度(焙烧)相比, PMMA/ ZrO_2 的纳米复合薄膜是在较温和的热处理条件(80)下制得.

参考文献:

[1] Afanas'ev V V, Houssa M, Stesmans A. Electron energy barriers between (100) Si and ultrathin stacks of SiO_2 , Al_2O_3 , and ZrO_2 insulators [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78 (20): 3073- 3075.

[2] Phillips J M. Substrate selection for high-temperature superconducting thin films [J]. J Appl Phys, 1996, 79: 1829 - 1848.

[3] Deng Yan, Sun Youyi, Wang Pei, et al. Nonlinear optical properties of silver colloidal solution by in situ synthesis technique [J]. Current Ppl Phys, 2007, 8 (1): 13- 17.

[4] Tanglumlert W, Prasassarakich P, Supaphol P, et al. Hard-coating materials for poly (methyl methacrylate) from glycidoxypopyltrimethoxysilane-modified silatrane via a sol-gel process [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (8): 2784- 2790.

[5] 复旦大学化学系高分子教研组. 高分子实验技术 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1983: 403.

[6] Kim J D, Honma I. Proton conducting polydimethylsiloxane/metal oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid (II) [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 3429- 3433.

[7] Zhao Nana, Pan Daocheng, Nie Wei, et al. Two-phase synthesis of shape-controlled colloidal zirconia nanocrystals and their characterization [J]. J AM Chem Soc, 2006, 128: 10118- 10124.

[8] Wang Haitao, Xu Peng, Zhong Wei, et al. Transparent poly (methyl methacrylate) / silica/ zirconia nanncomposites excellent thermal stabilities polymer [J]. Degradation and Staility, 2005, 87: 319- 327.

[9] Baraldi A, Capelletti R, Casalboni M, et al. Effects of composition and catalyst on the optical properties of ZrO_2 -based ormosil films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids , 2003, 317: 231- 240.

[10] Severin K G, Ledford J S, Torgerson B A, et al. Characterization of titanium and zirconium valerate sol-gel films [J]. Chem Mater, 1994, 6: 890- 898.

[11] 詹瑛瑛, 蔡国辉, 肖益鸿, 等. 氧化锆相结构的漫反射光谱表征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24 (8): 720- 724.

[12] 房喻, 王辉. 荧光寿命测定的现代方法与应用 [J]. 化学通报, 2001, 64 (10): 631- 636.

[13] Chinnappan R, Krishnamoorthy A, Paramasivam N. Studys on the photophysical characteristics of poly (carboxylic acid)s bound protoporphyrin IX and metal complexes of protoporphyrin IX [J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 495- 506.

(责任编辑: 陈力勤)