



**Functionalization of SEBS and The Application in
Preparing Inorganic Nano-Materials**

By

GUO HUANWANG

Under the Supervision of

Prof. LI XUE

**A Thesis Submitted to the University of Jinan
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Engineering**

**University of Jinan
Jinan, Shandong, P. R. China**

May , 2011

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

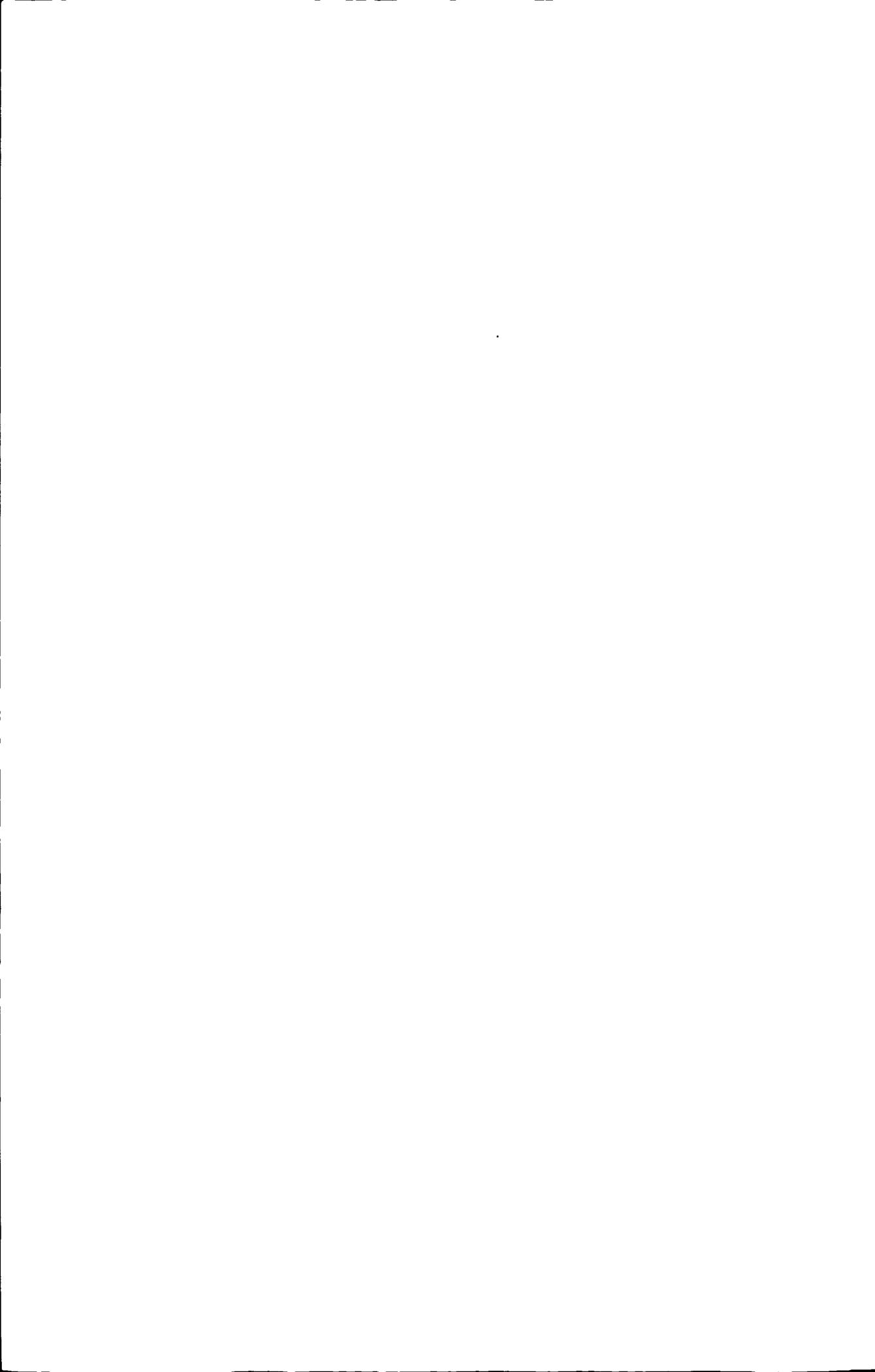
论文作者签名：郭映旺 日期：2011.05.29

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解济南大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借鉴；本人授权济南大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

公开 保密（___年，解密后应遵守此规定）

论文作者签名：郭映旺 导师签名：李学 日期：2011.05.29



目 录

摘 要	V
Abstract	VII
第一章 绪 论	1
1.1 SEBS 功能化	1
1.1.1 SEBS 功能化的原因	1
1.1.2 SEBS 功能化的方法及研究进展	2
1.2 无机纳米材料的制备	9
1.2.1 无机纳米材料的性能	9
1.2.2 无机纳米材料的制备方法	10
1.2.3 无机纳米微结构的制备途径	12
1.3 选择本课题的目的与意义	13
1.4 本课题的实验方案	14
第二章 SEBS 接枝马来酸酐 (MAH)	15
2.1 实验方法	15
2.1.1 主要仪器	15
2.1.2 主要原料与试剂	15
2.1.3 样品 SEBS-g-MAH 的制备	15
2.1.4 样品 SEBS-g-MAH 的红外光谱测试	16
2.1.5 样品 SEBS-g-MAH 接枝率的测定	16
2.2 结果与讨论	17
2.2.1 反应机理	17
2.2.2 样品的红外光谱测试	19
2.2.3 样品接枝率测定结果	20
2.3 本章小结	21
第三章 SEBS 接枝马来酸酐 (MAH) 产物接枝率的测定方法探讨	23
3.1 实验方法	23
3.1.1 主要仪器	23
3.1.2 主要试剂	23

3.1.3 标准溶液的配制与标定	24
3.1.4 SEBS-g-MAH 中酸酐含量的测定	25
3.1.5 考查测定条件对测试结果的影响	26
3.2 结果与讨论	27
3.2.1 样品浓度对测试结果的影响	27
3.2.2 KOH-乙醇标准溶液浓度和体积对测试结果的影响	28
3.2.3 滴定温度的影响	29
3.3 本章小结	30
第四章 透明 SEBS/TiO ₂ 复合膜的制备	31
4.1 实验方法	32
4.1.1 主要仪器	32
4.1.2 主要试剂及样品	32
4.1.3 TiO ₂ 溶胶凝胶的制备	32
4.1.4 透明 SEBS/TiO ₂ 复合膜的制备	33
4.1.5 透明 SEBS/TiO ₂ 复合膜的性能测试	34
4.2 结果与讨论	34
4.2.1 透明 SEBS/TiO ₂ 复合膜中纳米粒子的分散	34
4.2.2 透明 SEBS/TiO ₂ 复合膜的力学性能	36
4.2.3 透明 SEBS/TiO ₂ 复合膜的热性能	37
4.2.4 透明 SEBS/TiO ₂ 复合膜的溶解性	39
4.3 本章小结	40
第五章 纳米 TiO ₂ 的制备及催化性能的研究	43
5.1 实验方法	43
5.1.1 主要仪器	43
5.1.2 主要试剂	43
5.1.3 亚甲基蓝溶液的配制	43
5.1.4 纳米 TiO ₂ 粒子的制备	44
5.1.5 纳米 TiO ₂ 粒子的形貌表征	44
5.1.6 纳米 TiO ₂ 粒子的比表面积及孔径分析	44

5.1.7 纳米 TiO ₂ 粒子的催化性能测试.....	44
5.2 结果与讨论	45
5.2.1 纳米 TiO ₂ 粒子的形貌表征.....	45
5.2.2 纳米 TiO ₂ 粒子的比表面积及孔径分析.....	46
5.2.3 亚甲基蓝的光催化降解原理	49
5.2.4 亚甲基蓝浓度与吸光度的标准曲线	49
5.2.5 纳米 TiO ₂ 粒子光催化降解亚甲基蓝的探讨.....	50
5.3 本章小结	55
第六章 结 论	57
参考文献	59
致 谢	67
附 录	69
一、在校期间发表的学术论文.....	69
二、在校期间参加的项目	69
三、在校期间获奖情况.....	69



摘 要

采用溶液法进行了聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS) 接枝马来酸酐 (MAH) 的研究, 通过控制引发剂过氧化二异丙苯 (DCP) 和反应物MAH的含量, 制备了接枝率分别为0.75%, 1.09%, 1.35%, 1.80%, 2.30%的系列SEBS-g-MAH产物。通过对产物进行红外光谱定性分析, 证明了MAH成功接枝到SEBS分子链上; 采用酸碱滴定法, 测定出产物中MAH的接枝率。

酸碱中和滴定法测定SEBS-g-MAH中MAH的接枝率是测定样品酸酐含量的经典方法, 但存在一些问题, 本论文对该测定方法进行了详细探讨。分析了样品浓度、标准滴定溶液浓度、滴定温度等因素对测试结果的影响, 进而得到了优化的试验方法。该方法具有操作简单、投资少等优点。

通过钛酸四异丙酯的溶胶-凝胶过程以及与SEBS-g-MAH的复合制备出纳米TiO₂分散均匀的SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜。改变TiO₂溶胶-凝胶的加入量得到了不同纳米TiO₂含量的SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜, 由于PEB-g-MAH段与纳米TiO₂之间有较强的相互作用, 因此TiO₂可以均匀分散到PEB-g-MAH微区。而纯SEBS与TiO₂之间没有这种相互作用, 导致TiO₂颗粒尺寸变大, 二者发生宏观相分离, 得到的复合薄膜不透明, 且颜色发黄。

SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜在甲苯中的溶解性明显下降。透射电子显微镜 (TEM) 观察表明: 复合膜中纳米TiO₂分散均匀, X射线衍射测试没有发现特别明显的结晶峰出现, 表明复合膜中TiO₂为非晶态。

SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜拉伸测试结果表明: SEBS-g-MAH复合TiO₂后其初始模量和拉伸强度显著增大, 而该复合膜的断裂伸长率依然保持在很高的水平, 与SEBS-g-MAH相比基本不变。

对SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜样品进行了差示扫描量热分析, 结果表明: SEBS, SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂橡胶段PEB的玻璃化转变温度依次升高。这是由于SEBS-g-MAH分子链之间的相互作用, 以及SEBS-g-MAH与纳米TiO₂之间的相互作用要强于纯SEBS分子链之间的相互作用, 这限制了分子链的运动, 导致玻璃化温度的提高。对SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜样品进行了热失重分析, 结果表明: SEBS-g-MAH复合纳米TiO₂ (3%, v/v) 后其初始分解温度有

所升高, SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂(3%, v/v), SEBS-g-MAH/TiO₂(5%, v/v) 的50%失重温度依次升高, 这是由于复合膜中纳米TiO₂含量的增多导致其与高分子链之间的相互作用增大, 因此热稳定性增强;

对SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜高温处理, 得到了纳米TiO₂粒子。扫描电镜结果表明该纳米TiO₂粒子是球形的, 直径在200nm以下; 比表面积及孔径分布测定表明该纳米材料具有较大的比表面积和典型的介孔结构特征; 对其催化性能进行了研究, 发现该纳米材料对亚甲基蓝的降解具有明显的催化作用。

关键词: SEBS; 马来酸酐; 纳米二氧化钛; 溶胶-凝胶法

ABSTRACT

The grafting reaction, leading to chemical modification of SEBS to impart polarity using maleic anhydride was done by using the solution method in this paper. We prepared a series of SEBS-g-MAH products by controlling the amount of DCP and MAH in the reaction, and the grafting degrees of the products were 0.75%, 1.09%, 1.35%, 1.80%, 2.30% respectively. FTIR spectra of SEBS before and after functionalization with MAH were performed, indicating that MAH molecules were grafted on SEBS chains. The grafting degree of the SEBS-g-MAH sample was determined by acid-base titration method.

Acid-base titration method is a classical method for determine the grafting degree of SEBS-g-MAH. However, there still exist some problems. Finally, the paper analyzed the experiment details, including sample concentration, standard titration solution concentration and temperature of titration, to get an optimum test method.

The employment of SEBS-g-MAH and sol-gel precursor of titania resulted in the uniform dispersion of titania in the SEBS matrix. SEBS-g-MAH/TiO₂ transparent composite films containing different amount of titanium are prepared by changing the amount of sol-gel precursor of titania. Interactions between titania oligomers and PEB-g-MAH blocks are believed to play an important role in the formation of the transparent nanocomposite films, which titania oligomers can be segregated into the PEB-g-MAH domains. Due to the unfavorable interactions between titania oligomers and PS or PEB blocks, neat SEBS/titania composite film is yellow and opaque, indicating that phase separation occurs between titania and SEBS or the formation of large titania particles.

The solubility of SEBS-g-MAH/TiO₂ transparent composite films in toluene decreased significantly. TEM images illustrates that titania have good dispersibility and stability in SEBS-g-MAH matrix. The XRD result doesn't exhibit any noticeable peaks, indicating that titania in the film is amorphous.

The stress-strain curves illustrates that the initial modulus and the tensile strength at break increase when titania is added into SEBS-g-MAH. It should be noted that the

nanocomposite films show excellent stretchability as evidenced by the very high elongation at break, which only slightly decreases in contrast to SEBS-g-MAH.

DSC scans of SEBS and SEBS/titania nanocomposite illustrate that T_g of Rubbery block (PEB) in SEBS, SEBS-g-MAH and SEBS-g-MAH/titania nanocomposites increases in turn. The results indicate that the interaction of SEBS-g-MAH chains, and that between SEBS-g-MAH chains and titania nanoparticles are larger than that of neat SEBS chains, which leads to restriction in chain movement and thereby the higher glass transition.

The thermal degradations of composites were measured using a thermogravimetric analysis. One can see that the initial degradation temperature of SEBS-g-MAH/titania₃ increased compared to SEBS-g-MAH. The temperature of 50% weight loss for SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/titania₃ composite and SEBS-g-MAH/titania₅ composite increases in turn. The increase of the thermal stabilities of the SEBS-g-MAH/titania composites is attributed to the more interaction between SEBS-g-MAH chains and titania nanoparticles.

Titanium dioxide nanoparticles were prepared through high temperature process of SEBS-g-MAH/TiO₂ composite films. The results of SEM indicate the Titanium dioxide nanoparticles have spherical shape and its diameter is smaller than 200nm. The tests of surface area and pore size tell us the nanoparticles have bigger surface area and mesoporous characteristics. And then its catalytic properties were researched. The results indicate titanium dioxide nanoparticles have obvious catalytic properties for the degradation of methylene blue.

Key Words: SEBS; MAH; TiO₂ nanoparticles; sol-gel

第一章 绪 论

1.1 SEBS 功能化

1.1.1 SEBS 功能化的原因

苯乙烯系热塑弹性体在常温下呈橡胶状，高温下能塑化成型，是在锂系催化剂作用下，由苯乙烯与丁二烯(或异戊二烯)嵌段共聚而形成的一种弹性体聚合物，这类聚合物兼有橡胶的物理性能和塑料的加工性能。

嵌段共聚物 SBS 是一种热塑性弹性体，它的分子链中橡胶段聚丁二烯是不饱和双键，一个单体单元上有一个双键，通常每个 SBS 分子中的双键数可达 1000 个以上^[1]，这些双键会直接导致嵌段共聚物的热稳定性下降，所以限制了其在紫外光、臭氧、高温等环境下的应用，SBS 的使用温度通常为 65℃；而 SBS 经过选择加氢就会得到新型弹性体 SEBS，弹性相决定了这类聚苯乙烯型热塑性弹性体的稳定性，所以，由于 SEBS 的分子链上几乎没有不饱和双键，与 SBS 相比，其在耐氧化、耐紫外线以及热稳定性，耐候性等方面性能更好^[2]，使用温度可达 130℃。

人们开始认识到 SEBS 为基础的热塑性弹性体的重要性，是由于其硬度范围宽至邵氏 A0-D50，同时它着色性能很好、拥有良好的技术性能而且可以重复利用。SEBS 一般都会与其他材料进行配混，而很少单独使用，比如为了得到所需的流动性、颜色、透明性、柔韧性和硬度等性能，SEBS 常与填料、助剂、热塑性塑料、树脂等混配使用。在这一方面，SEBS 存在明显的缺点，就是它的分子链上不含极性基团或反应性基团，当 SEBS 与聚氨酯，聚酰胺，聚酚等这些有极性的工程塑料混配使用时，它们的相容性较差，因此需要加入相容剂或对 SEBS 功能化来增强 SEBS 与极性聚合物的相容性。

有研究表明，只需加入少量的接枝产物便可大幅度提高共混效果，所以为了扩大 SEBS 的应用范围，对于 SEBS 的接枝改性研究极其重要。

1.1.2 SEBS 功能化的方法及研究进展

SEBS 被用作相容剂或者是增韧剂加入到高聚物共混体系中时, 为了提高 SEBS 与极性聚合物的相容性, 可以采取提高 SEBS 的分子极性的办法, 最常用的方法是将 SEBS 与马来酸酐(MAH)等活性单体接枝。目前关于 SEBS 的接枝改性主要有两种方法: 溶液接枝和熔融接枝。

熔融接枝反应适用于热稳定性好的聚合物, 这样就可以通过反应挤出进行, 而 SEBS 接枝反应就通常采用熔融法热, 因为它的稳定性能非常好, 可以满足这个条件。熔融接枝有许多优点, 最突出的就是可以节省溶剂, 既节约了经费, 又对人体伤害小, 保护环境, 而且可以实现工业化连续生产, 因此这种熔融接枝方法应用非常广泛。

S.Filippi^[3]等在做低密度聚乙烯/尼龙6的研究时, 将SEBS-g-MAH作为反应性相容剂应用于该体系, 而所用到的接枝产物SEBS-g-MAH就是通过熔融接枝的方法制备的。周立新等^[4]采用了熔融接枝的方法制备了SEBS-g-MAH产物, 并分析了影响产物接枝率及其接枝效率的各种反应条件。通过红外光谱证明了MAH成功接枝到了SEBS上; MAH的接枝率的测定则是通过用酸碱滴定法和红外光谱法来确定的; 并用差示扫描量热分析和热失重分析对SEBS及其接枝产物SEBS-g-MAH进行了研究。E. Passaglia^[5]等在密炼机中进行了SEBS的熔融接枝反应研究, 反应温度是在220℃, 接枝单体是DEM, MAH, 详细探讨了苯环对自由基聚合的影响, 并且提出了自由基官能化的反应机理。蒋遥明^[6]等研究了在不同的引发剂条件下, SEBS熔融接枝MAH的反应, 结果显示: 不同的引发剂引发机理不一样, 从而接枝机理也会不同。对其中一种引发剂A, SEBS分子链上的-EB-段的叔碳原子是MAH最易接枝的位置, 其次是-EB-段的仲碳原子; 对引发剂B, 引发机理与反应温度有关, 当温度低于180℃时, 最易发生接枝反应的位置是仲碳原子, 叔碳原子次之, 但是当温度高于180℃时, 伯碳原子、仲碳原子和叔碳原子之间的差别就不明显了, 反应速率差不多。周燎原^[7]等制备出聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH), 采用的也是熔融接枝反应, 利用双螺杆挤出机完成的, 试验中他们考察了影响接枝率的各种因素。比如: 当加入MAH的量为0.8%时, 其接枝率为0.60%, 当增加MAH的加入量到1.2%时, 接枝率也增加到了0.85%, 而且反应接枝率会随着SEBS相对分子质量的增大而逐步降

低；还发现：加入共聚聚丙烯(CO-PP)能改善产品的加工流动性，而加入对双叔丁过氧异丙苯(BIBP)的量为0.10%-0.12%时，可以很好的控制接枝产品综合性能。

溶液法进行 SEBS 接枝 MAH 有很多缺点，比如：反应时间长，而且还要需要消耗大量溶剂，而这些溶剂通常都是易燃有毒的，污染环境，对人体伤害严重，溶剂的回收成本也很高，在工业化上难以实现连续化操作，占地大，这些都提高了该方法的生产成本，但是通常得到的产物 SEBS-g-MAH 的接枝率较高。

Chug-Jen Wu^[8]等采用溶液法进行 SEBS 接枝 MAH，刘承美^[9]等进行了丙烯酸(AA)接枝 SEBS 的研究，以甲苯作溶剂，引发剂是过氧化二苯甲酰(BPO)，结果发现：在一定范围内逐渐增加 BPO 的用量，会逐步提高单体的转化率。但是当加入引发剂 BPO 的量到达饱和时，单体的转化率又会慢慢下降。而随着 BPO 用量的增加以及反应温度的升高，产物的接枝率和接枝效率以及单体的转化率会逐步升高。但是当温度过高时，比如温度超过 100℃以后，交联产物就会部分生成。如果接枝聚合物用作粘合剂的话，则表面处理很重要，作者采用光电子能谱技术对聚合物接枝前后的表面进行了对比分析，发现未接枝的聚合物其表面氧含量很低，而接枝聚合物的表面氧含量明显提高，这就说明 AA 已经接枝到 SEBS 上而且 AA 主要集中在 SEBS 表面，这对接枝产物的应用非常有利。

SEBS 与具有反应活性的单体比如马来酸酐、丙烯酸等进行接枝反应，所得的接枝物就属于反应性相容剂，因为它同样具有反应活性，很多性能优异的共混物^[10]就是通过接枝产物与极性聚合物共混得到的，共混时能产生反应性的增容效果，降低两相之间的界面能、促进相的分散、防止分散相凝聚、强化相间粘结等。许多学者研究了马来酸酐接枝 SEBS(SEBS-g-MAH)的性质和使用情况，发现在 PP/PA6 体系中 SEBS-g-MAH 除起到增容作用外还有一定的增强效果。

叶强^[11]等用差示扫描量热分析和热失重测试对其接枝产物 SEBS-g-MAH 进行了研究，结果表明接枝后 SEBS 的 PS 段的玻璃化转变温度 T_g 稍有降低，而 EB 段的 T_g 几乎没有变化，接枝后产物的热稳定性能比接枝之前要高。

刘生鹏^[12]等制备了 PP/SEBS-g-MAH/氢氧化镁(MH)纳米复合材料，其中以马来酸酐接枝改性的 SEBS(即 SEBS-g-MAH)作为界面改性剂，采用 SEM 观察了 SEBS-g-MAH 对复合材料的微观结构的影响，通过 DSC 方法研究了 SEBS-g-MAH

对复合材料的结晶行为的影响,通过毛细管流变仪研究了SEBS-g-MAH对复合材料的流动性能的影响。结果表明:SEBS-g-MAH的加入能够使纳米氢氧化镁(MH)粒子在PP中更好的均匀分散,改善了两者的界面相互作用,PP/MH复合体系的流动性能也得到了改善,在该复合材料中SEBS-g-MAH起到了MH粒子与PP基体的界面层的作用。

高西萍^[13]等通过熔融挤出过程,制备了马来酸酐接枝聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚弹性体(SEBS-g-MAH)与聚苯硫醚(PPS)的共混物,并研究了共混物的热稳定性能、力学性能、相形态以及SEBS-g-MAH对共混物的增韧机理。结果表明:两组分的玻璃化转变温度有相互靠近的趋势,因此说明了PPS和SEBS-g-MAH部分相容;而增加共混物中SEBS-g-MAH的含量,会显著提高共混物的韧性,当共混物中SEBS-g-MAH的质量分数为30%时,其冲击强度可以达到 7.5 kJ/m^2 。SEBS-g-MAH还可以作为增韧剂应用在PPS/SEBS-g-MAH/Kevlar纤维共混体系中,同时SEBS-g-MAH还作为两相相容剂增强共混物中PPS基体和Kevlar纤维的界面黏结能力,使共混物达到增强增韧的效果。

徐迎强^[14]等制备出了一系列超韧尼龙(PA)1111/SEBS-g-MAH共混体系,该共混体系就是以马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯)共聚物(SEBS-g-MAH)为增韧剂,并对该共混物的力学性能和微观结构进行了研究。结果表明:共混物的缺口冲击强度会随着增韧剂含量的增加而显著提高,当共混物中的增韧剂质量分数达到25%时,其缺口冲击强度是纯PA1111的11.3倍,为 39.4 kJ/m^2 。观察共混物的微观结构可以发现:PA1111/sEBs-g-MAH共混体系的缺口冲击断面有明显的应力发白现象,共混物的冲击强度提高,在于应力集中点的增多而引发大量银纹,而PA1111的断裂属于韧性断裂。

叶强^[15]等研究了PA6/SEBS和PA6/SEBS-g-MAH共混体系与PA6/SEBS/SEBS-g-MAH三元共混体系的力学性能与流变性能变化。结果表明,通过调整SEBS和SEBS-g-MAH的添加比例来增韧尼龙6时,在SEBS总量为20%时能够制得超韧性的尼龙6,缺口冲击强度可达到 90 kJ/m^2 以上。PA6/SEBS的流变行为表现出这是不相容共混体系,而由于SEBS-g-MAH加入到PA6中共混时,可以增强了两相的界面相互作用,因此,PA6/SEBS-g-MAH共混体系的粘度高于共混物中任一组分的粘度。而PA6/SEBS/SEBS-g-MAH三元共混体系的粘度表现为

SEBS和SEBS-g-MAH共同作用结果。

徐娜^[16]等研究了尼龙 6/聚丙烯(PA6/PP)共混体系,其中添加采用马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SEBS-g-MAH)作为增容剂,研究了增容剂 SEBS-g-MAH 的用量对共混体系的相态结构以及力学性能的影响,还控制增容剂用量不变的情况,调整 PA6 和 PP 的配比来研究体系相形态的影响。结果表明,增容剂 SEBS-g-MAH 的加入可以使共混物尼龙 6/聚丙烯(PA6/PP) 两相的界面相容性得到明显改善,并显著提高了共混物的力学性能,这是由于 SEBS-g-MAH 中的酸酐基团可以与 PA6 末端的氨基发生化学反应,因此在 PA6 和 PP 的内表面可以形成 PA6-MAH-g-SEBS 结构。对共混物冲击断面形貌进行分析,结果表明共混物发生了明显的脆韧转变。

木塑复合材广泛应用在日常生活中,而影响木塑复合材的刚度和韧性的主要因素就是木纤维与聚丙烯之间的界面相容性。党文杰^[17]等对木塑复合材进行增强和增韧改性就采用了马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)和马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)。通过静态力学性能测试,可以知道:分别添加适量的PP-g-MAH及SEBS-g-MAH可以明显提高复合材料的力学性能。通过动态力学分析和SEM分析可以看出PP-g-MAH及SEBS-g-MAH的加入可以明显的改善木纤维与聚丙烯在界面之间的结合,增强木纤维和聚丙烯基体之间的粘合性,因此两相结合得更加紧密,进而提高了木塑复合材的力学性能。

石恒冲^[18]等用DSC方法研究了HDPE、HDPE/SEBS、HDPE/SEBS-g-MAH的非等温结晶动力学。分析结果表明:将非结晶的热塑性弹性体SEBS添加到HDPE中后,会导致HDPE的结晶焓变小而且结晶速率变慢;当将SEBS接枝马来酸酐后的产物加入到HDPE中时,会使其结晶焓降低的幅度最大,同时结晶速率最小。这是由于SEBS接枝马来酸酐后,分子链之间极性基团之间存在较强的相互作用,而且接枝后分子链的支化更多,这些因素都会明显的阻碍分子链的规则排列,从而影响链段在结晶扩散迁移规整排列的速度。采用Kissinger法分析实验结果,可以知道SEBS的加入会使HDPE结晶变得困难,活化能升高,但当HDPE/SEBS接枝上MAH后,其结晶活化能会变得最小。

江海亮^[19]等利用红外光谱对接枝样品的接枝率进行了测定,选取接枝产品红外光谱中马来酸酐(MAH)的特征吸收峰与聚苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚

物(SEBS)的特征峰的比值来表示相对接枝率的大小,探讨了接枝过程中接枝单体MAH的加入量和引发剂等反应助剂的量对产物接枝率的影响。结果显示:SEBS接枝马来酸酐的反应中,适当的助剂可以提高产物的接枝率,当反应单体MAH的加入量为3%时可以得到接枝率最高的产品;并用该不同接枝率的接枝产物作为相容剂研究了该相容剂添加到聚苯醚(PPO)/尼龙6(PA6)体系中对体系性能的影响,结果显示:SEBS-g-MAH产物的接枝率较大时,该接枝产物作为相容剂添加到聚苯醚(PPO)/尼龙6(PA6)体系中会改善其综合性能;同时还改变了聚苯醚(PPO)/尼龙6(PA6)之间的比值,考查对其综合性能的影响,结果发现:当PPO/PA6=70/30时合金的综合性能指标达到最优,而接枝改性后的SEBS加入量为10%时PPO/PA6合金的综合性能最优。

熊煦^[20]等利用DSC法并结合Avrami方程,对线性低密度聚乙烯(LLDPE)、LLDPE与苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)共混体系,以及LLDPE与不同接枝率的SEBS共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)共混体系的非等温结晶动力学进行了研究。探讨了SEBS-g-MAH的加入所导致的对LLDPE结晶行为的影响。通过偏光显微镜(POM)观察了各体系的结晶形态。通过Gupta法、Jeziorny法和莫志深法分别对非等温结晶过程进行了表征,结果显示:将热塑性弹性体SEBS及其接枝物SEBS-g-MAH加入到LLDPE中,会阻碍其分子链的规则排列,影响链段在结晶扩散迁移过程中的规整排列速率,使得结晶速率变慢,从而对LLDPE晶体生长起了抑制作用。样品的Avrami指数均为1.1-1.5,说明LLDPE的结晶成核机理和生长方式没有改变。

刘春林^[21]等利用双螺杆挤出机制备聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)/马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS-g-MAH)的共混物。通过对共混物进行扫描电子显微镜(SEM)观察研究其断面形态结构,并用平板流变仪研究了SEBS-g-MAH/PC/PBT共混物的机械性能,动态力学行为等,从而考查了SEBS-g-MAH对共混体系的影响。结果表明:SEBS-g-MAH提高了PC/PBT共混物的相容性,随着SEBS-g-MAH用量的增加,共混物的缺口冲击强度和断裂伸长率上升,拉伸强度和弯曲强度下降。SEBS-g-MAH质量分数为5%时共混物的综合性能最佳,同时,SEBS-g-MAH的加入并未对PC/PBT共混物的成型加工性能产生不良影响。

宁方智^[22]等用反应挤出法制备了一系列的尼龙6/苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈共聚物(PA-6/AAS)合金的相容剂,采用透射电子显微镜(TEM)观察了所得合金的微观形态,结合合金的力学性能,对所选用及所制备相容剂进行了筛选。结果表明,以SEBS与MAH的接枝物作为相容剂(SEBS是苯乙烯,丁二烯的三嵌段共聚物),或以SEBS的MAH接枝物与SMA(苯乙烯-马来酸酐聚合物)作为复合相容剂,既可得到以粘度较高的AAS为连续相且冲击强度很高的AAS/PA-6合金,也可以得到以PA-6为连续相高冲击强度的PA-6/AAS合金。

郇向阳^[23]等研究了将SEBS添加到PP/AS/DCP的反应共混体系中,可以看到,加入的SEBS不但可以抑制反应共混过程中PP和AS的降解,而且可以使反应共混中的接枝反应进行的更加完全,从而提高增容效果,使共混物相形态得到改善。

王小兰^[24]等研究了氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)熔融法接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的反应,该反应在双螺杆挤出机上进行,研究了影响接枝率的各种因素,比如引发剂过氧化二异丙苯的用量以及反应单体GMA的用量。将接枝产物SEBS-g-GMA或者SEBS等与聚酰胺(PA)6进行共混,通过双螺杆挤出机制备出聚酰胺(PA)6/SEBS-g-GMA、PA6/SEBS-g-GMA/SEBS合金,并研究SEBS-g-GMA对合金体系的相容性影响及增韧作用,探讨了合金体系的形态结构和力学性能。

Oshinski^[25]等人比较了SEBS接枝马来酸酐(MAH)前后分别对PA6的增韧效果,发现SEBS-g-MAH增韧PA6的效果更显著,发现SEBS-g-MAH在PA6中均匀分散,其分散相粒子的尺寸比SEBS的分散相粒子的尺寸小了两个数量级。

一些学者^[26]研究了PA/SEBS-g-MAH共混物的韧性参数与变形尺寸之间的关系,他们得出这样的结论:增韧体系的韧性是由于橡胶空穴化引起的塑料变形而吸收能量所致,采用透射电子显微镜下进一步观察,则说明,SEBS-g-MAH空穴化取决于PA连续相的含量。

张仕飏^[27]等研究了增韧剂SEBS对PA6的增韧改性实验,分别调整增韧剂SEBS的用量,并用不同的处理方法对SEBS进行改性。研究该增韧剂对PA6性能的影响以及充油SEBS-g-MAH对不同牌号PA6性能的影响。结果表明,随着增韧剂SEBS用量的增加,PA6的冲击韧性会得到显著提高,尤其是向PA6中

加入充油 SEBS-g-MAH 则会明显改善共混物的韧性及伸长率, 当向 PA6 中加入充油 SEBS-g-MAH 的质量分数为 10% 时, 体系的常温缺口冲击强度显著增大, 能达到纯 PA6 的 6 倍。

郑红娟^[28]等, 对 PA6/SEBS(SEBS-g-MAH)/CaCl₂ 共混体系进行了一系列结构和性能的研究。扫描电子显微镜研究结果表明, PA6/CaCl₂ 材料的断裂方式为脆性断裂, 当向 PA6/CaCl₂ 共混体系中加入 SEBS 后, 材料的断裂方式会变为韧性断裂, 随着体系中 CaCl₂ 含量的增大, 其断裂方式会由韧性断裂向脆性断裂转变。DMTA 测试结果显示尼龙 6 的玻璃化转变温度会受到 CaCl₂ 和 SEBS 的共同影响。力学测试发现, 当共混体系中 CaCl₂ 含量为 3% 时, SEBS/SEBS-g-MAH 的含量为 5%-10% 时, 共混物的断裂伸长率能达到 300% 以上, 大大高于纯尼龙 6 以及相同 SEBS 配比的 PA6/SEBS 共混物的断裂伸长率。通过调整 CaCl₂ 与 SEBS/SEBS-g-MAH 的含量, 以及两种物质的加入顺序, 可以平衡增强和增韧效果, 实现尼龙 6 力学性能(增强或增韧)的可控。

周涛^[29]等研究了马来酸酐(MAH)接枝的苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)(SEBS-g-MAH)对尼龙 6/SEBS 的共混物聚集态结构的影响。研究表明, 尼龙 6/SEBS 的共混物中 SEBS-g-MAH 的加入会增加尼龙 6 和 SEBS 的界面相互作用, 因为 SEBS-g-MAH 上的 MAH 侧基和尼龙 6 的端氨基发生了缩合反应。透射电镜(TEM)的结果表明: 尼龙 6/SEBS 的共混物中 SEBS-g-MAH 的加入会使得尼龙 6/SEBS 共混物的两相界面变得模糊, 而且共混物中分散相 SEBS 的颗粒尺寸明显减小。示差扫描量热分析结果表明, 尼龙 6/SEBS 共混物的熔融峰、结晶峰和结晶度都会明显受到 SEBS-g-MAH 的加入的影响, 这是因为与 SEBS 相比, SEBS-g-MAH 能更有效地与尼龙 6 相容, 尼龙 6/SEBS 共混体系的聚集态结构也在很大程度上改变了。

成熙^[30]等利用高压毛细管流变仪研究了 SEBS-g-MAH 对 PA6/SEBS 共混体系的流变行为影响, 结果表明, 增加 PA6/SEBS 共混体系中 SEBS 的含量, 那么 PA6/SEBS 共混体系的粘度先降低后升高; 增加 PA6/SEBS-g-MAH 共混体系中 SEBS-g-MAH 的含量, 那么 PA6/SEBS-g-MAH 共混体系的粘度有很大程度的增加; PA6/SEBS-g-MAH/SEBS 体系中 SEBS 和 SEBS-g-MAH 的量都会对共混材料流变性能产生影响, SEBS-g-MAH 的影响效果更大。对 PA6/SEBS-g-MAH 共混

体系进行红外测试,可以发现体系中有游离羧酸的生成,这是由于共混体系中 SEBS-g-MAH 与尼龙 6 发生反应生成。随着 SEBS-g-MAH 含量的增加,生成的游离羧酸的量也逐渐增加,即共混后增加了体系中分子链长度,因此在流动时分子链间更易发生缠结,导致体系的粘度增大,这与高压毛细管流变实验的结果是对应的。

汪晓东^[31-32]等考察了苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)及其马来酸酐接枝共聚物(SEBS-g-MAH)对聚苯醚(PPO)体系的增韧作用,差示扫描量热分析谱图显示,PPO/SEBS 共混物仅有一个 Tg,而 PPO/SEBS-g-MAH 共混物存在两个 Tg,因此证明了 PPO/SEBS 两者可以完全相容;而 PPO/SEBS-g-MAH 只能达到部分相容。对共混体系进行力学性能研究,结果表明:PPO/SEBS 共混物的基体与分散相 SEBS 的相界面模糊,无法引发基体银纹和剪切屈服,因此用 SEBS 增韧 PPO 的效果很有限;而部分相容的 PPO/SEBS-g-MAH 共混物相界面相容性很好,可以引发基体银纹和剪切屈服,当共混物中 SEBS-g-MAH 质量分数为 20%时,该共混物的缺口冲击强度可以达到超韧性。亚微相态显示,SEBS 和 PPO 中可以呈现条形分散相的“海岛”结构;流变性能研究显示,随着共混体系中 SEBS 含量的增大,PPO/SEBS 共混物的表观粘度逐渐增大,而且均高于 PPO 的表观粘度;而 PPO/SEBS-g-MAH 则完全相反。

此外,SEBS 的羟甲基化、氯甲基化、羟基化也是有机官能化改性的常用手段^[33]。以 SnCl₄ 作催化剂,在三噁烷和氯化三甲基硅烷的氯仿溶液里进行 Friedel-Crafts 反应,经酯化、水解均可得到羟甲基化和氯甲基化产物。

1.2 无机纳米材料的制备

1.2.1 无机纳米材料的性能

自1959年英国的著名物理学家,诺贝尔奖获得者费因曼教授(R.P.Feynman)等人提出“纳米材料”这一概念到现在,人们已经制造出许多种纳米材料。由于纳米材料在热阻、催化剂、光吸收、磁性和熔点等方面与常规材料相比,显示出了其优异的性能。八十年代以后,人们对新型功能材料的需求有了大幅度的增大,各国对它给予了高度重视,相继投入大量财力物力进行探索研究。

纳米材料是指特定维度尺寸在纳米量级(1-100nm)的材料^[34-35]。在具有这

样尺寸的材料中的电子的物理行为与在通常材料中的电子的物理行为相比,该纳米材料体系通常都会显示出各种特殊性能,比如小尺寸效应、量子隧道效应及表/界面效应,从而在功能材料领域内取得重要作用^[36]。由于纳米材料表现出通常材料所不具备的特性,并能产生奇特的力学、电学、磁学、光学、热学和化学等特性,因而在国防、化工、航空、轻工、医药、生物、核技术等领域都具有重要的应用价值^[37]。

纳米TiO₂是一种重要的无机紫外线屏蔽剂,广泛用于很多领域^[38]例如,涂料、塑料、防晒化妆品、化纤等。因为纳米TiO₂具有很强的光催化能力,在小于400nm的紫外线照射下,极易引起周围有机介质的降解和变色,所以纳米TiO₂用作紫外线屏蔽剂时,需具有良好的光稳定性。

纳米的光催化性能主要应用于分解有机物、催化分解废水或空气中有机污染物和氮氧化物等有害物质。此外,纳米TiO₂还能使微生物、细菌等分解成二氧化碳和水,起到除臭、灭菌、防污自洁作用。纳米TiO₂分为锐钛矿型、钛矿型和金红石型三种晶型,其中锐钛矿型的纳米粒子有较高的光催化活性。

1.2.2 无机纳米材料的制备方法

纳米TiO₂粉末无毒、氧化能力强、催化活性高、耐化学腐蚀性好,可作为优良级涂料的重要原料,因此纳米级TiO₂是目前国内外重点研究的纳米材料之一。制备纳米级TiO₂的方法很多,如盐水解法,化学沉淀法,化学气相沉积法,固相法,化学氧化法,水热法,溶胶-凝胶法(Sol-Gel)等^[39]。

(1)溶胶-凝胶法(Sol-Gel)

纳米粉体的制备方法虽然有很多,其中溶胶-凝胶法具有独特的优点:反应中各组分的混合是在分子间进行的,因而产物的粒径小、均匀性高;反应过程易于控制,可得到一些用其他方法难以得到的产物;反应是在低温下进行,可以避免高温杂相的出现,因而产物的纯度较高。鉴于上述优点,溶胶-凝胶法是被广泛应用制备纳米粉体的重要方法之一。

溶胶-凝胶(Sol-Gel)技术是指金属有机或无机-凝胶化和热处理形成氧化物或其他固体化合物的一种技术。其过程:用液体化学试剂(或者粉状试剂溶于溶剂)或溶胶作反应物,而不用传统的粉状物作反应物,在液相中均匀混合并进

行反应,生成稳定无沉淀的溶胶体系,放置一段时间后转变为凝胶,经脱水处理,在溶胶或凝胶状态下成型为制品,在略低于传统的温度下烧结即可。

溶胶凝胶法基本原理:将金属醇盐或酯类化合物溶于有机溶剂中,形成均相的溶胶体系,然后加入其他组分,在一定温度下反应形成凝胶,最后经干燥处理制成产品。

在Sol-Gel的全过程中,金属醇盐、溶剂、水及催化剂组成均相溶液,经过水解、缩聚反应形成均相溶胶→均相溶胶进一步陈化成为湿凝胶→湿凝胶经过蒸发除去溶剂或蒸发分别得到气凝胶或干凝胶(干凝胶经烧结得到致密的陶瓷体)。此外,均相溶胶可以在不同衬底上涂膜,经过焙烧等热处理得到均匀致密的薄膜,也可拉丝,得到玻璃纤维,均相溶胶经不同方式处理可得到粉体^[40]。

(2)水热法

利用水热法模拟地球条件已经在地质科学中早被广泛应用。在水热法环境下,水作为一种化学组分,既是溶剂、矿化剂又是压力传递介质。水热法是在高压釜里(高温、高压反应环境)中,采用水作为反应介质,使得通常情况下难溶或不溶的物质溶解,反应还可进行重结晶。通过渗析反应和控制物理化学因素,实现无机化合物的形成和改性,既可制备单组分微小晶体,又可控制双组分或多组分粉末,克服某些高温制备不可避免的团聚等不利因素。

水热技术具有两个特点,一是相对低的温度,二是在封闭容器中进行,避免了组分挥发。水热条件下粉体的制备有水热合成法、水热结晶法、水热脱水法、水热分解法、水热还原法、水热氧化法等。近年来还发展了电化学热法以及微波水热合成法。前者将水热法与电场相结合,而后者用微波加热水热反应体系。与一般湿化学法相比较,水热法可直接得到分散且结晶良好的粉体,不需作高温灼烧处理,避免了可能形成的粉体硬团聚。水热法制备的产品具有纯度高,分散性好,粒度分布窄而均匀,团聚少,晶型好,形状可控等特点。

水热法制备TiO₂纳米材料一般可以使用钛醇盐或钛的无机盐为原料,经过水热反应制备。溶液的浓度、溶液的pH值、水热温度以及反应时间等均是影响水热反应的主要因素。TiO₂晶体主要存在三种晶型,生成不同的TiO₂晶型可以由酸的种类及强度决定。首先,金红石型TiO₂的生成可以由强酸性介质和高温条件控制;锐钛矿型TiO₂的生成可以由中性和弱酸性介质在较低温度下进行;板钛矿型

TiO₂的形成是在弱碱性条件下。其次,不同的酸会直接导致不同的晶型的出现,PO₄³⁻、SO₄²⁻和F⁻都可以与钛离子形成配合物,以取代水溶液中水合或羟基化的钛离子配体,形成对称性更低的配位离子,有利于锐钛矿型TiO₂的生成。张一兵等^[41]以三氯化钛和尿素为主要原料,采用水热法制得TiO₂纳米棒组成的金红石型TiO₂微米球及其薄膜,并通过研究提出了产物的形成机理;通过改变反应条件,成功制备了板钛矿型的TiO₂纳米材料;以硫酸钛为原料,制备了锐钛矿物型的TiO₂纳米材料,并尝试用自制的锐钛矿物型的TiO₂纳米材料对环境污水进行光催化的研究。

1.2.3 无机纳米微结构的制备途径

目前制备纳米微结构的主要有两种途径:一种是自上而下(top-down)方法,如各种光刻技术及微压印技术等^[42]。这些方法通常要求昂贵的设备或很长的加工时间,而且,光刻技术由于加工原理的局限性,已被普遍认为接近其极限^[43]。另一种是自下而上(bottom-up)方法,属于正在兴起的微纳加工技术,包括扫描探针的操纵装配技术、自组装技术等。其中,尤其最新发展起来的嵌段共聚物自组装技术,可以通过自组装体系制备出宏观范围的周期性纳米微结构,由于方法简单和低成本,因而受到了很大的重视^[44]。它为新材料的合成带来了新的机遇,是极细微尺度物理和化学很有生命力的前沿研究方向。更重要的是纳米结构的自组装和分子自组装体系是下一代纳米结构器件的基础,所合成出来的纳米结构自组装体系本身就是极细微尺度的微小器件。嵌段共聚物在溶液中的自组装是当今高分子科学、材料科学中的热点研究领域之一,因为它不仅在科学研究上有着重要的意义,而且在生命科学、药物传输与释放、先进材料的制备等领域都有着重要的意义和潜在的应用前景^[45-50]。通过自组装所获得的新型功能性纳米材料在高技术领域已显现出光明的应用前景,尤其是当这一组装过程兼具一些生物模拟性质将更有意义。目前,人们对嵌段共聚物在溶液中的组装已进行了大量的研究工作。但以嵌段共聚物的自组装结构为模板制备不同形状的金属或半导体纳米材料结构的研究相对较少。

受自然界生物材料的启发,人们开始采用采用嵌段共聚物与无机组分(无机纳米粒子或无机前驱体)共组装,以控制无机纳米粒子在主体或薄膜中的位置与

分布。例如，在嵌段共聚物的分子链上引入特定的官能团是之功能化，用少量无机组分选择性修饰嵌段共聚物的某一微区，可以得到高度有序的有机-无机纳米杂化材料，其优点是方法简单、成本低，因此是一种非常有发展前景的制备功能材料的方法。德国 W. Spiess 小组^[51a]、美国 U. Wiesner 小组^[51b]和 E. L. Thomas 小组^[51c]利用嵌段共聚物丰富的相形态结构，诱导无机—有机杂化复合结构的形成，首先发现了一些新型结构，如：三维连续的纳米孔状结构(3D connected pores)或三维连续的无骨架网络(3D connected strut networks)。这些有机—无机杂化材料可以进一步溶解在有机溶剂中，得到纳米级的有机—无机杂化物体(nano-objects)，例如，美国 U. Wiesner 小组制备的嵌段共聚物/硅酸盐固体杂化材料重新溶解在有机溶剂中，得到了球型、柱状和片状嵌段共聚物/硅酸盐杂化纳米物体。在嵌段共聚物/无机纳米粒子薄膜研究中，T.P.Russell 小组^[51d]观察到少量纳米粒子的加入可诱导嵌段共聚物在薄膜中的取向，E.J.Kramer 小组观察到了高浓度的纳米粒子可以诱导嵌段共聚物在薄膜中的相转变等。

1.3 选择本课题的目的与意义

做为一种在各方面都有着优越性能的材料，SEBS 三嵌段共聚物在日常生活以及工业生产中被广泛使用。与 SBS 相比，它在硬度、力学性能、耐候性等方面有明显优势，被大量用做聚合物共混改性的增容剂。但是在使用过程中它暴露出很明显的缺点，那就是：SEBS 分子链的极性差，它与极性聚合物共混等时就表现出相容性差的问题，这极大地限制了 SEBS 的应用。因此需要对其进行改性，以提高其分子链的极性，扩大应用范围。

通过对 SEBS 进行接枝马来酸酐反应，可以有效增大其极性。但是在接枝反应中存在很多问题，比如：不同反应条件下的反应机理不是很明确，接枝反应中交联副反应突出，接枝率偏低以及接枝产物接枝率测定中的影响因素。因此有必要对其该接枝反应进行研究。

无机纳米材料的制备方法有很多种，以嵌段共聚物的规则的微区形态为模版控制纳米粒子的狭窄而均匀的尺寸分布来制备聚合物/无机纳米复合材料，然后将该复合材料高温处理进而得到具有特定形貌及一定孔径分布的无机纳米材料是其中很有前途的一种方法。然而，到目前为止，该方法还未引起人们的广泛关

注。本论文以改性的 SEBS 为模板, 结合钛前驱体的溶胶凝胶过程, 以这种新颖的方法制备聚合物/无机纳米复合材料, 并对该复合材料高温处理期望得到性能优越的无机纳米粒子。

1.4 本课题的实验方案

在参考大量相关文献的基础上, 本课题制定了以下实验方案: 首先, 采用溶液法进行 SEBS 接枝马来酸酐的反应, 对相关反应条件进行研究和调整, 得到操作简单、产物接枝率高、无交联副反应的制备方法; 针对酸碱滴定法测定产物接枝率中存在的各种影响因素, 设计实验进行研究, 得到测试结果误差小的实验方案; 然后以自制的 SEBS-g-MAH 产物为基体原料, 以钛酸四异丙酯为前驱体, 结合溶胶凝胶过程, 制备 SEBS/TiO₂ 纳米复合材料, 并对该复合材料的性能进行表征; 最后, 将制备出的复合材料高温处理, 得到纳米 TiO₂, 对该纳米材料的形貌、比表面积、孔径分布等进行测试表征, 并研究这种以 SEBS 嵌段共聚物为模板制备出的纳米材料的光催化性能。

第二章 SEBS 接枝马来酸酐 (MAH)

将极性的化合物(如马来酸酐)接枝到非极性的分子链上, 可以提高分子链的极性, 扩大其应用范围或改善其性能^[52-57]。此外, MAH 本身难以均聚, 在与 SEBS 接枝反应过程中通常是以单个分子或短链的形式悬挂在 SEBS 分子的侧链上, 使接枝产物有利于同其它预聚物继续反应, 合成出具有复合性能的聚合物, 马来酸酐接枝聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)赋予了聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)极性, 扩大了 SEBS-g-MAH 的应用范围。

2.1 实验方法

2.1.1 主要仪器

spectrum RX1 型红外光谱仪	Perkin-Elmer 公司;
500 mL 电热套	山东鄄城华鲁仪器公司;
FA2004 型电子天平	上海精科天平仪器厂;
ZK072 型真空烘箱	上海市实验仪器总厂;

2.1.2 主要原料与试剂

SEBS: Kraton G 1652	壳牌公司;
马来酸酐 (MAH): 分析纯	上海化学试剂三厂;
过氧化二异丙苯 (DCP): 分析纯	国药集团化学试剂有限公司;
二甲苯: 分析纯	天津市福晨化学试剂厂;
盐酸: 分析纯	淄博化学试剂厂;
氢氧化钾(KOH): 分析纯	北京东方精细化工厂;
异丙醇: 分析纯	天津津东天正精细化学试剂厂;
无水乙醇: 分析纯	天津市德恩化学试剂有限公司。

2.1.3 样品 SEBS-g-MAH 的制备

称量 11.0gSEBS 与适量马来酸酐 (MAH) 溶于 100ml 二甲苯中, 磁力搅拌溶解, 升温至 135℃, 滴加一定浓度与体积的过氧化二异丙苯 (DCP) 的二甲苯

溶液, 回流反应 3 小时, 反应即可完成。反应结束后, 将反应液倒入过量乙醇中, SEBS-g-MAH 产物就会沉淀析出, 而且该过程还可以将未反应的 MAH 与 DCP 溶解在溶剂中除去, 如此反复洗涤产物 3 次, 将其放置在 60℃ 真空干燥箱中, 20 小时即可烘干。

2.1.4 样品 SEBS-g-MAH 的红外光谱测试

用 spectrum RX1 型 (Perkin-Elmer 公司) 红外光谱仪对纯化后样品 SEBS-g-MAH 做了红外光谱测试。将 SEBS-g-MAH 产物的甲苯溶液涂于 KBr 盐片上, 红外灯下烘烤, 溶剂挥发使其成膜, 膜厚 0.01-0.015mm, 以 KBr 盐片为背景扫描样品的红外吸收波谱, 其中: 扫描次数: 4 次; 分辨率(Resolution): 4cm^{-1} ; 扫描范围: 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} 。

2.1.5 样品 SEBS-g-MAH 接枝率的测定

采用反滴定法对产物的接枝率进行测定, 滴定方法如下所示。

准确称取 2 g 左右的接枝产物, 置于 250 mL 圆底烧瓶中, 加入 100 mL 甲苯, 加热回流至接枝产物溶解。加入过量的 0.1mol/L 的 KOH-乙醇标准溶液, 加热回流 5h, 使得碱液与酸酐充分反应完全, 以酚酞作为指示剂, 趁热用 0.1mol/L 的 HCl-异丙醇标准溶液反滴过量的 KOH-乙醇标准溶液, 记录所加入的碱液的量以及所消耗的酸液的量, 并按下式计算接枝率:

$$g(\text{MAH}) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 98}{2 \times m} \times 100\% \quad \text{式(2.1)}$$

式中: $g(\text{MAH})$ ——SEBS 接枝产物上 MAH 的接枝率;

C_1 ——KOH-乙醇标准溶液的浓度, mol/L;

C_2 ——HCl-异丙醇标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——加入的过量 KOH-乙醇标准溶液的体积, mL;

V_2 ——反滴定中所消耗的 HCl-异丙醇标准溶液的体积, mL;

m ——接枝物产物的质量, g。

2.2 结果与讨论

2.2.1 反应机理

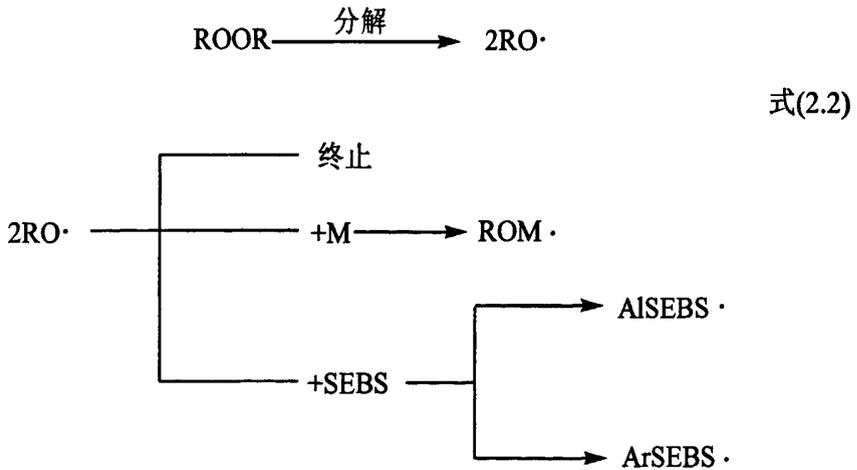
该反应机理如下图所示：

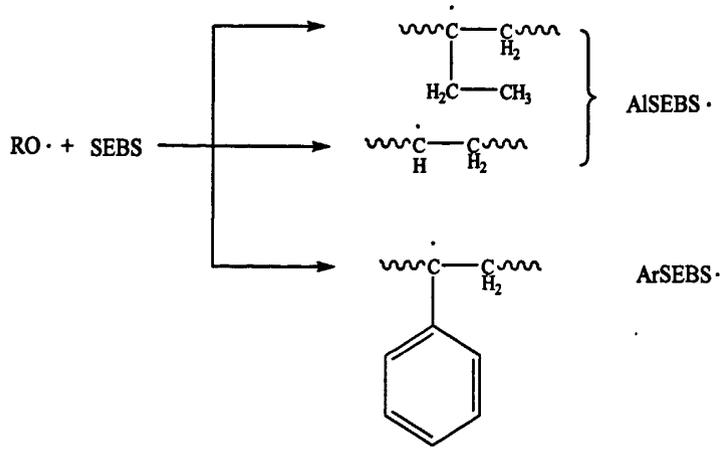
(a) 步骤为自由基引发阶段，引发剂过氧化二异丙苯(DCP)在溶剂中受热分解，产生自由基，如式(2.2)所示；部分自由基会相互结合，导致反应终止，还有部分自由基可以进攻反应单体 MAH 和 SEBS 的 PS 与 PEB 段，分别生成相应的自由基，如式(2.3)所示；其中引发剂自由基进攻反应单体 MAH 生成的新自由基可以从 SEBS 分子链上得到 H，进而得到新的自由基，式(2.4)所示。

(b) 步骤是接枝反应过程，E. Passaglia 等人^[5]报道，在 DCP 为引发剂的 SEBS 接枝 MAH 反应中，MAH 会接枝在聚烯烃链段上，因此，该反应发生在 SEBS 的 PEB 链段。如式(2.5)所示：SEBS 中只有 PEB 链段上的自由基可以与 MAH 单体反应，生成 SEBE-g-MAH 产物，而 SEBS 中 PS 链段上的自由基很稳定，不会发生此反应。

(c) 步骤是链转移过程，式(2.6)所示。

(a) 链引发：





式(2.3)



式(2.4)

(b) 接枝反应:



式(2.5)

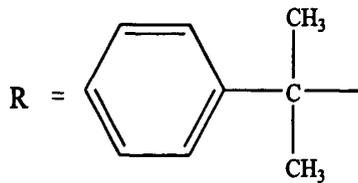
(c) 链转移:



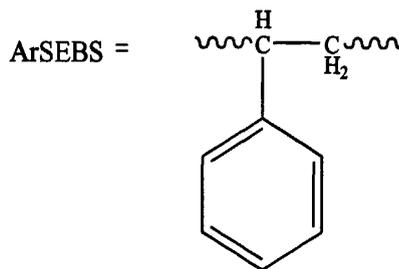
式(2.6)

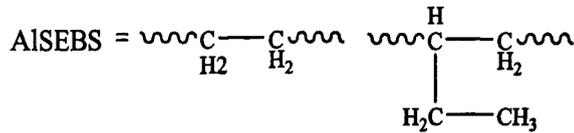
在上述各反应式中, 各个符号的表达式如下:

SEBS = 苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物



M = 单体MAH





2.2.2 样品的红外光谱测试

纯 SEBS 和 SEBS-g-MAH 产物的红外光谱图如下所示：

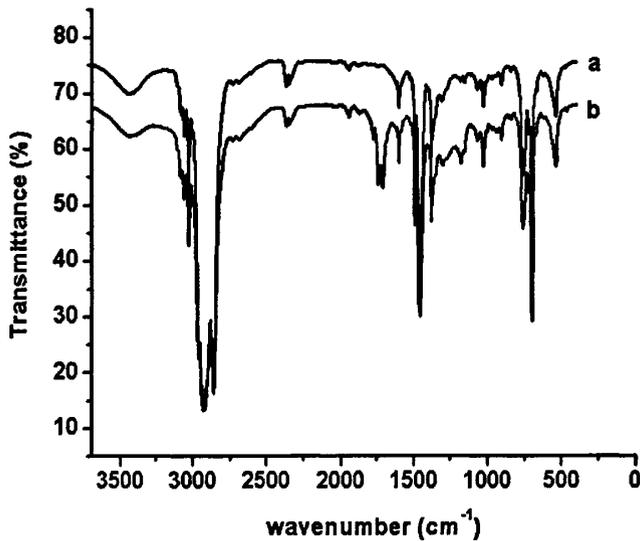


图 2.1 SEBS 接枝 MAH 之前(a)与接枝 MAH 之后(b)的红外吸收光谱

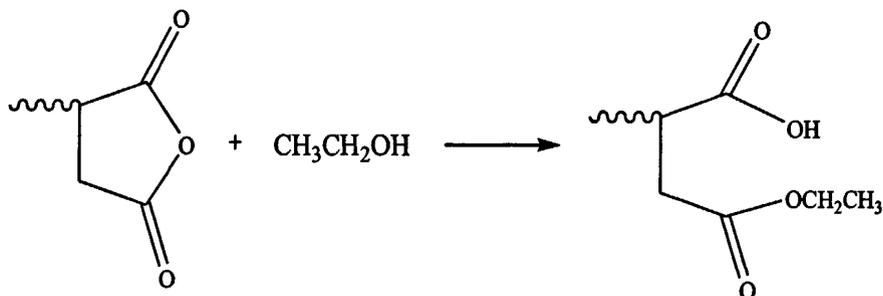
Fig. 2.1 FTIR spectra of SEBS before (a) and after (b) functionalization with MAH

有文献报道，马来酸酐单体的特征峰除了代表酸酐特征吸收的 1790 cm^{-1} 和 1857 cm^{-1} 外，还有 697 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 面外摇摆振动峰、 1592 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 共轭伸缩峰以及 1060 cm^{-1} 处的五元酸酐特征峰^[58]。从图 2.1 可以看出，经过纯化的接枝物的红外谱图中并不包含 697 cm^{-1} 、 1592 cm^{-1} 和 1060 cm^{-1} 这些马来酸酐单体的特征吸收峰，因此我们可以认为该提纯方法可以有效的除去未反应的马来酸酐单体。在该反应中，DCP 被用来作为引发剂，它在 588 cm^{-1} 处有一强吸收峰，而其分解后的产物中肯定带有苯环特征官能团且类似于苯乙烯的结构单元，该单元在 757 cm^{-1} 和 690 cm^{-1} 处有强烈的红外吸收^[59]，而经过提纯后的接枝产物的红外吸收光谱中并没有这三个吸收峰，因此可以说引发剂 DCP 以及其分解产物已经除去。有文献报道， 1235 cm^{-1} 和 926 cm^{-1} 处是聚马来酸酐的特征

吸收带^[60], 还有文献报道^[61]聚马来酸酐在 1790 cm^{-1} 附近会产生两个重叠的吸收峰, 而在我们纯化后的 SEBS-g-MAH 接枝产物的红外谱图中并没有发现这些特征吸收峰, 所以, 我们认为在该溶液接枝反应中马来酸酐没有发生均聚反应。

本实验采用了无水乙醇沉淀洗涤的纯化方案, 通过以上对纯SEBS和纯化后的SEBS-g-MAH产物进行红外光谱分析, 可以证明该纯化方案是可行的。

由图还可以看出, 在 SEBS 接枝 MAH 之后, 样品在 1710 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} 和 1780 cm^{-1} 处有新的红外吸收峰。其中 1710 cm^{-1} 和 1740 cm^{-1} 吸收峰大小几乎一样, 这分别是样品在无水乙醇沉淀洗涤过程中部分酸酐基团与乙醇发生醇解反应而生成的羧酸和酯的羰基的伸缩振动产生的吸收峰, 如式(2.7)所示。而 1780 cm^{-1} 是酸酐基团中羰基的对称伸缩振动产生的吸收峰。 这些新的红外吸收峰的出现表明 MAH 成功的接枝到了 SEBS 上。



式(2.7)

2.2.3 样品接枝率测定结果

本文通过滴定法测定了各反应条件下所制备出的 SEBS-g-MAH 产物接枝率, 如下表所示:

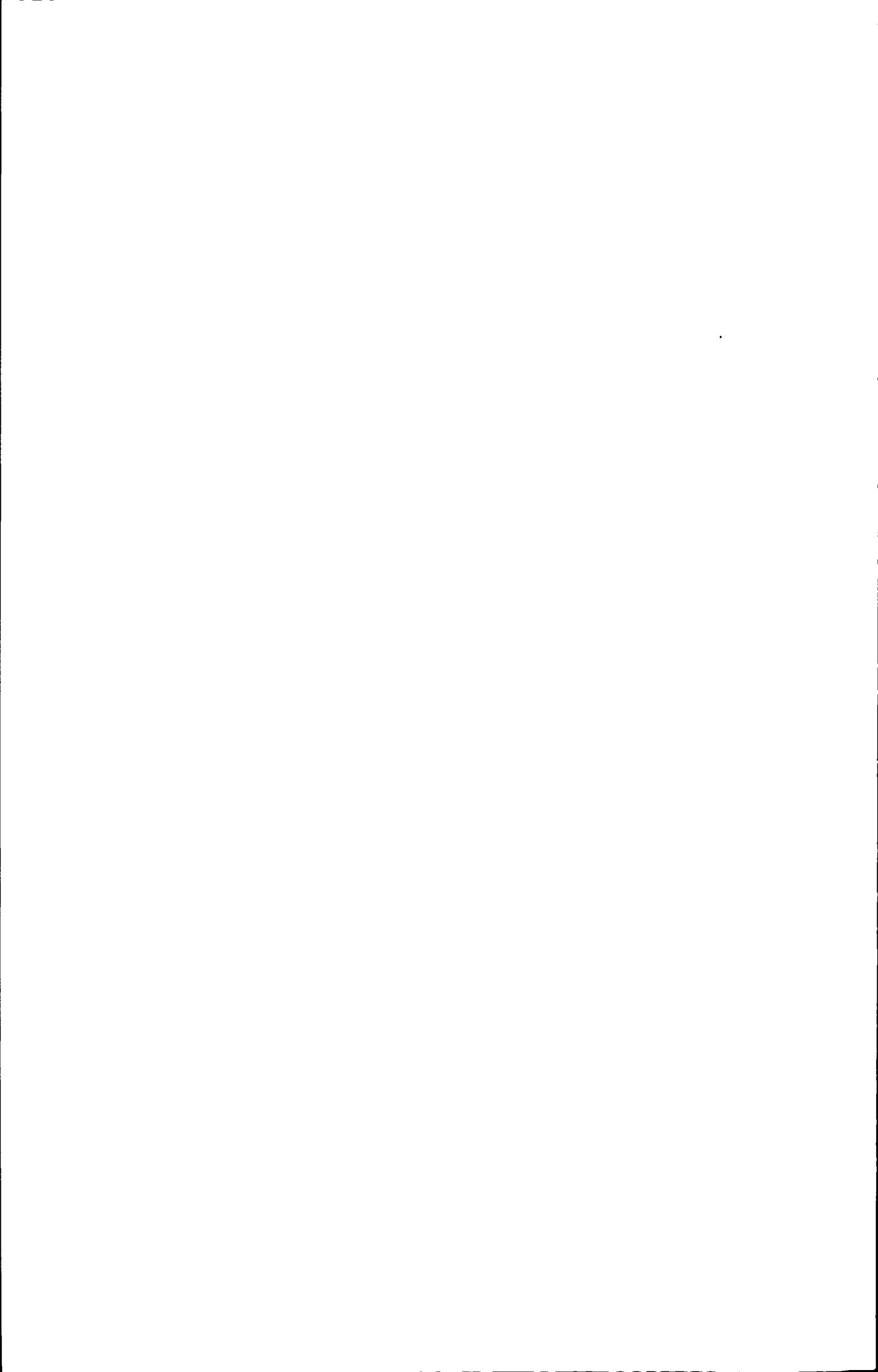
表 2.1 不同反应条件的实验结果
Table 2.1 The results in different reaction conditions

编号	SEBS(g)	MAH(g)	DCP(g)	T (°C)	T(h)	g(%)
1	11.00	1.40	0.50	135	3	0.75
2	11.00	2.00	0.73	135	3	1.09
3	11.00	2.76	1.09	135	3	1.35
4	11.00	2.76	1.09	135	8	1.37
5	11.00	3.50	1.30	135	3	1.80
6	11.00	5.50	1.50	135	3	2.30

结果显示, 随着接枝单体MAH以及引发剂的量逐渐增大, 反应物中MAH的接枝率逐渐增大, 而且该反应在3小时之内即可完成。

2.3 本章小结

通过阅读大量文献, 考虑到实验操作对仪器设备的要求, 以及接枝反应中交联反应的控制, 本文采用溶液法进行了聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS) 接枝马来酸酐 (MAH) 的研究, 通过控制引发剂过氧化二异丙苯 (DCP) 和反应物MAH的含量, 制备了接枝率分别为0.75%, 1.09%, 1.35%, 1.80%, 2.30%的系列SEBS-g-MAH产物。通过对产物进行红外光谱定性分析, 证明了MAH成功接枝到SEBS分子链上, 同时证明了产物提纯方法的可行性, 且MAH是以单分子形式接枝到SEBS链上的, 而没有发生MAH的均聚反应; 对产物进行酸碱滴定分析, 测定出产物的接枝率。该方法操作简单、反应条件温和、无交联副反应发生、3小时内即可反应完全、产物接枝率较高, 在一定范围内, 随着加入接枝单体MAH以及引发剂的量逐渐增大, 反应中MAH的接枝率逐渐增大。



第三章 SEBS接枝马来酸酐 (MAH) 产物接枝率的测定方法探讨

聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)中的酸酐含量越高,就越能提高SEBS的极性,因此测定SEBS-g-MAH中酸酐的含量(接枝率)具有很重要的意义。

接枝产物中酸酐含量的常用测定方法有两种:酸碱中和滴定法^[62-63]和红外光谱法^[64]。

酸碱中和滴定法测定SEBS-g-MAH中酸酐含量的原理是:将酸酐溶于碱液中,通过中和反应并根据滴定结果计算样品中的酸酐含量。

红外光谱法是指,首先测出样品的红外光谱图,然后将酸酐的特征吸收峰与SEBS的内标峰的峰面积比值做为表征酸酐含量的相对值,再绘制出该峰面积比值与产物接枝率的工作曲线,进而得到产物接枝率的真实值。但是由于MAH的熔点较低(52~54℃),且易升华,不宜作为基准物制作标样,所以要想绘制该峰面积比值与产物接枝率的工作曲线,还是需要采用酸碱中和滴定法。所以说不管用哪种方法测定接枝率,都需要采用酸碱中和滴定法,因此研究酸碱中和滴定法很重要。

本次接枝率测定实验首先要将样品溶解在甲苯,二甲苯等良溶剂中,然后向溶剂中添加能使马来酸酐发生水解、醇解或者胺解的物质,再用相应的标准溶液进行滴定分析,滴定方法分为直接滴定法和反滴定法。

3.1 实验方法

3.1.1 主要仪器

500 mL 电热套	山东鄞城华鲁仪器公司;
FA2004 型电子天平	上海精科天平仪器厂。

3.1.2 主要试剂

甲苯: 分析纯	天津市福晨化学试剂厂;
盐酸: 分析纯	淄博化学试剂厂;

氢氧化钾：分析纯	莱阳市康德化工有限公司；
异丙醇：分析纯	天津市化学试剂一厂；
无水乙醇：分析纯	天津市北方天医化学试剂厂；
邻苯二甲酸氢钾：分析纯	北京北化精细化学品有限公司；
酚酞：分析纯	山西柳青药业有限公司；
SEBS-g-MAH：接枝率为 1.1%	美国科腾公司。

3.1.3 标准溶液的配制与标定

3.1.3.1 KOH-乙醇标准溶液(0.5mol/L)的配制

称取 2.8gKOH 溶于 6mL 蒸馏水中，乙醇稀释至 100mL，待用。

3.1.3.2 KOH-乙醇标准溶液(0.5mol/L)的标定

准确称取烘干的邻苯二甲酸氢钾约 3g 精确到 0.0001g，置于 400ml 烧杯中，加入约 50ml 新煮沸过的已用氢氧化钾溶液中和至酚酞呈微红色的冷蒸馏水中，搅拌使其溶解。加入 4-5 滴酚酞指示剂溶液，用 KOH-乙醇标准溶液滴定至溶液成微红色。KOH-乙醇标准滴定溶液的浓度按式(3.1)式计算：

$$C(\text{KOH}) = \frac{m \times 1000 \text{ mL/L}}{V \times M(\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4)}$$

式(3.1)

式中：C(KOH)—KOH-乙醇标准溶液的浓度，mol/L；

m—邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V—KOH-乙醇溶液的用量，mL；

M(C₈H₅KO₄)—邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量。

3.1.3.3 HCl-异丙醇标准溶液(0.1mol/L)的配制

量取 8.3mL 浓盐酸 (37%)，用异丙醇稀释至 1000mL，摇匀。

3.1.3.4 HCl-异丙醇标准溶液(0.1mol/L)的标定

准确称取 0.1g 已于 130℃ 烘过 2-3h 的碳酸钠，置于 250mL 锥形瓶中，加入 100ml 水使其完全溶解，加 6-7 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示液溶液，用 HCl-异

丙醇标准溶液滴定至由绿色变为橙红色。将锥形瓶中溶液加热煮沸 1-2min, 冷却至室温, 如此时反色, 继续滴定至出现稳定的橙色。HCl-异丙醇标准滴定溶液的浓度按式(3.2)计算:

$$C(\text{HCl}) = \frac{m \times 1000 \text{ mL} / L}{V \times M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} \quad \text{式(3.2)}$$

式中: $C(\text{HCl})$ ——HCl-异丙醇标准滴定溶液的浓度, mol/L;

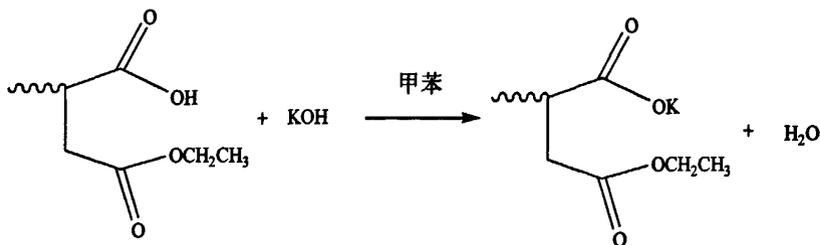
m ——碳酸钠的质量, g;

V ——滴定时消耗的 HCl-异丙醇标准滴定溶液的体积, mL;

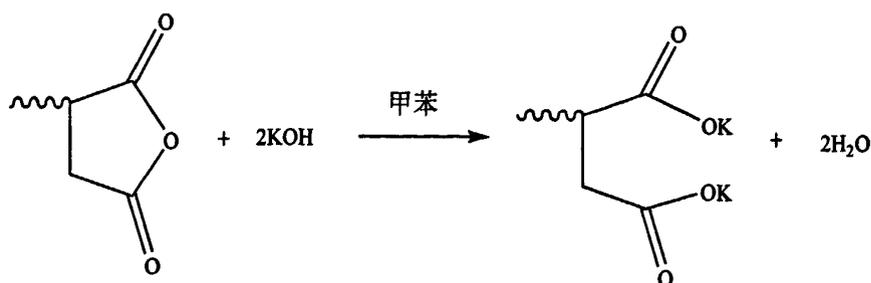
$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ —— $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的摩尔质量, 53.00mol/L。

3.1.4 SEBS-g-MAH 中酸酐含量的测定

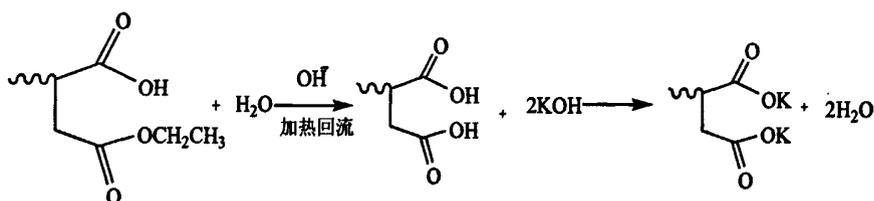
在SEBS-g-MAH制备实验中, SEBS-g-MAH产物的提纯是在无水乙醇中进行的, 因此分子链上的酸酐基团会与无水乙醇发生醇解反应, 生成一个酯基官能团和一个羧酸官能团, 如式(2.7)所示, 此时它和KOH反应时的化学计量比为 $1/1$ ^[65], 如式(3.3)所示, 红外光谱也证实了该反应的发生。MAH本身和KOH反应时的化学计量比为 $1/2$, 如式(3.4)所示。但MAH又能和乙醇发生醇解反应, 在滴定过程中使用的滴定剂是KOH-乙醇溶液, 乙醇的引入也会使部分MAH发生醇解。因此滴定时的化学计量较难确定, 实际滴定摩尔比介于 $1/1$ 到 $1/2$ 之间, 故直接将精制后的SEBS-g-MAH用KOH-乙醇溶液来进行滴定是不合适的。如果在样品的甲苯溶液中预先加入过量的KOH-乙醇溶液, 然后再加热回流使酸酐基团充分水解, 使已经生成的羧酸酯基团在碱的作用下完全水解, 确保酸酐基团完全转化为双羧酸形式, 此时MAH与KOH反应时的化学计量比就固定为 $1/2$, 这是因为乙醇在碱性条件下很难使羧酸官能团酯化, 如式(3.5)所示。然后再用标准酸液反滴定过量的碱, 求得产物的接枝率。



式(3.3)



式(3.4)



式(3.5)

准确称取1g左右的接枝产物，置于250mL圆底烧瓶中，加入100mL甲苯，加热回流至接枝产物溶解。加入约5ml(过量)的浓度为0.5mol/L左右的KOH-乙醇标准溶液，加热回流5h，使得碱液与酸酐充分反应完全，以酚酞作为指示剂，恒温60℃下用0.1mol/L的HCl-异丙醇标准溶液反滴过量的KOH-乙醇标准溶液，记录所加入的碱液的量以及所消耗的酸液的量，并按式(3.6)计算接枝率：

$$g(\text{MAH}) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 98}{2 \times m} \times 100\%$$

式(3.6)

式中：g(MAH)——SEBS接枝产物上MAH的接枝率；

C_1 —KOH-乙醇标准溶液的浓度，mol/L；

C_2 —HCl-异丙醇标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 —加入的过量KOH—乙醇标准溶液的体积，mL；

V_2 —反滴定中所消耗的HCl-异丙醇标准溶液的体积，mL；

m —接枝物产物的质量，g。

3.1.5 考查测定条件对测试结果的影响

该酸碱滴定的另外一个难点是滴定终点的确定，该因素对滴定的准确性影响很大。一般滴定的终点是根据有色指示剂的颜色发生突跃并保持1min不退色来

确定的,但在非水滴定中通过这种方法判断来是否达到终点并不适合,原因可能有以下几方面:(1)与无机离子稀溶液相比,高分子溶液普遍比较粘稠,溶液中分子运动较慢,而且滴定是在非质子惰性有机溶剂中进行的,因此反应可能进行得比较缓慢,要反应完全可能需要很长的时间^[66]; (2)返滴定过程中,随着酸的醇溶液的不断滴加,导致 SEBS-g-MAH 在混合溶剂中的溶解度逐渐下降,因而可能会产生絮状沉淀物(肉眼不一定看得见),从而絮状物将会把 KOH 或者有色指示剂包裹,导致中和反应不完全或者颜色变化不明显; (3)由于滴定是趁热的情况下完成的,在滴定的过程中温度一直在下降,而高温使指示剂的变色范围移至较低的 pH 值,低温又移至较高的 pH 值,因此在高温变色的情况下,低温并不一定变色^[66]。

为了解决上述因素对实验结果的影响,通过改变样品的浓度, KOH-乙醇标准溶液浓度和加入的体积数,以及滴定温度考查酸碱滴定中各因素对测定结果的影响。

3.2 结果与讨论

3.2.1 样品浓度对测试结果的影响

固定KOH-乙醇标准溶液的加入量为: 0.5mol/L×5mL, 返滴定中HCl-异丙醇标准溶液的浓度为0.1mol/L, 滴定温度为60℃, 改变滴定液中样品的浓度进行试验, 表1列出不同样品浓度下测得的接枝率。

表 2.1 样品浓度对接枝率测定的影响
Table 2.1 The influence of sample concentration to grafting degree

样品浓度 (g/ml)	接枝率/%				平均值	滴定时间(分 钟)
0.5/100	2.3	1.9	1.7	2.2	2.02	5
1.0/100	2.0	2.4	2.2	2.0	2.15	7
2.0/100	2.2	2.1	2.0	2.3	2.15	19
4.0/100	2.2	2.3	2.2	2.1	2.2	45

从表1可以看出,在样品浓度为1g/100ml时测试结果重复性好,滴定时间短,效果较好。取样量太小时,溶液浓度太低,读数误差等因素会影响实验数据的准确性,造成测试结果重复性不好。而取样量过大,溶液粘度大,酸碱中和反应较慢,导致滴定时间的延长,从而空气中的二氧化碳也会中和一部分试液中的碱,使接枝率测定结果偏高;而且该溶液SEBS-g-MAH的浓度大,随着HCl-异丙醇标准溶液的滴加,容易析出絮状沉淀,使终点的判断很困难。

3.2.2 KOH-乙醇标准溶液浓度和体积对测试结果的影响

首先,在该滴定反应中,我们要计算出碱液的加入量。通过计算可知:对于g%低于10%的1g SEBS-g-MAH样品(g%等于10%的1g SEBS-g-MAH样品可以消耗 $2 \times 10^{-3} \text{mol OH}^-$)来说,滴定中碱的加入量为 $2.5 \times 10^{-3} \text{mol}$ 时就足够中和样品中的马来酸酐了,而且可以使酸酐醇解生成的酯基团水解完全。

因此,我们配制了几组不同浓度的碱液,通过改变加入碱液的体积,保持碱的加入量不变。同时,固定样品浓度为1g/100ml,滴定温度为 60°C 时,得到了表2列出的不同KOH-乙醇标准溶液浓度下测得的接枝率。

表 2.2 KOH-乙醇标准滴定溶液浓度对接枝率测定的影响
Table 2.2 The influence of KOH-ethanol standard titration solution concentration to grafting degree

KOH-乙醇标准溶液: 浓度×体积 (mol/L×mL)	接枝率/%				平均值
0.1×25	1.8	2.3	2.6	2.0	2.2
0.5×5	2.0	2.4	2.2	2.0	2.15
1.0×2.5	2.3	2.6	2.1	2.2	2.08

观察实验现象可知:当KOH-乙醇标准溶液浓度太大时,从KOH-乙醇标准溶液开始加入到SEBS-g-MAH样品的甲苯溶液中时,溶液就变得浑浊了,这是由于

KOH在甲苯-乙醇混合溶液中的溶解度太小而析出来，直接导致碱液与酸酐基团的水解不充分，从而使滴定结果与实际结果偏差较大。反之溶液浓度较小，消耗标准溶液量较多，混合溶液中醇的量太大会导致SEBS-g-MAH样品容易析出，滴定终点很难判断，同样影响实验结果的准确性。因此采用标准溶液的浓度一定要合适，通过比较分析，建议采用KOH-乙醇标准溶液浓度为0.5mol/L加入体积为5mL。

3.2.3 滴定温度的影响

随着滴定温度的变化，样品中分子运动速度也随之变化，样品在溶液中的溶解量也随之变化，因此恒温滴定能减少温度对指示剂变色点的影响，同时适度升温能够增大样品在混合溶剂中的溶解度，从而避免絮状沉淀的产生。

固定样品浓度为1g/100ml，KOH-乙醇标准溶液的加入量为：0.5mol/L×5mL，返滴定中HCl-异丙醇标准溶液的浓度为0.1mol/L，对样品接枝率滴定分析，结果如下表所示：

表 2.3 滴定温度对接枝率测定的影响
Table 2.3 The influence of titration temperature to grafting degree

滴定温度/℃	接枝率/%	滴定时间/min
20	2.3	35
40	2.15	20
60	2.15	5
80	2.2	3

温度太低，酸碱中和反应达到平衡状态所需要的时间较长，温度太高，溶剂挥发太快，会造成标准溶液浓度的变化，进而造成误差。从表中数据可知，滴定温度与接枝率关系。为了保证试验结果的准确性与测试的速度，测试最好在60℃下进行。

3.3 本章小结

研究了利用酸碱中和返滴定法测定马来酸酐接枝SEBS中酸酐含量, 分析了样品浓度、KOH-乙醇标准溶液浓度与添加量、滴定温度等因素对测试结果的影响, 得到了优化的试验方法: 样品浓度为1g/100ml, KOH-乙醇标准溶液的加入量为: 0.5mol/L×5mL, 返滴定中HCl-异丙醇标准溶液的浓度为0.1mol/L, 测试最好在60℃下进行。用该测试方法对商品SEBS-g-MAH(牌号: KRATON FG1901 G, 接枝率为1.1%)的接枝率进行测试, 结果为1.09%, 说明该测试条件是准确可靠的。

第四章 透明SEBS/TiO₂复合膜的制备

弹性体/无机纳米复合材料可用于各种领域,包括介电弹性体致动器^[67],传感器^[68],生物材料^[69],微接触微影技术^[70],高性能材料等等。作为纳米模版材料,嵌段共聚物具有微相分离形态,进而受到人们的广泛关注^[71-78]。以嵌段共聚物的规则的微区形态为模版控制纳米粒子的狭窄而均匀的尺寸分布是制备纳米复合材料的最有前途的方法^[79]。然而,到目前为止,以热塑性弹性体/嵌段共聚物为基础制备纳米复合材料的方法还未引起人们的广泛关注。聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)/蒙脱土纳米复合材料和三嵌段共聚物聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)/蒙脱土纳米复合材料已经被制备出来^[80-82]。Lee和Han^[83]研究了二嵌段共聚物聚苯乙烯-羟基化聚异戊二烯(SIOH)和一种表面羟基化处理过的商业有机粘土纳米复合材料中有机粘土聚集体在复合材料中的分散性。

Choi等人^[84]研究了二嵌段共聚物的结构(ABA型和ABC型)和功能化程度对有机粘土聚集体分散性以及三嵌段共聚物/有机粘土纳米复合材料的线性动态粘弹性的影响。

我们知道,当粒子的尺寸达到纳米级别的时候,纳米粒子和高聚物之间的表面相互作用力将变得非常显著。由于SEBS是非极性的,所以无机纳米粒子在SEBS中的分散非常困难^[85-86]。为了增加SEBS的极性,通常会马来酸酐,丙烯酸和磺酸等极性基团接枝到SEBS上来对其进行改性。

由于纳米粒子结构的影响以及与纳米粒子与高分子之间的较强的相互作用,用纳米材料功能化的SEBS材料往往具有很优越的性能。据报道,所制备的纳米二氧化钛粒子能够被分散限制在磺化SEBS嵌段共聚物的独立微区中^[87]。Carthy^[88]等人研究了SEBS/金红石TiO₂复合材料中分散的粒子尺寸对其导电性能的影响。研究表明,当复合材料的粒子尺寸为15nm时,该复合材料的介电常数增大率是惊人的350%,这是由于此时的纳米TiO₂周围的高分子材料中形成了具有很高导电性能的导电层。

很多文章报道了聚合物纳米复合材料的制备方法,大多数公开的方案是使用了传统的方法,即将制备好的纳米粒子与高分子共混,其实这并没有真正的控制粒子尺寸以及粒子在分子中的分散^[89]。我们已经利用聚苯乙烯-b-2-乙烯吡啶

(PS-*b*-P2VP)两嵌段共聚物表面胶束膜作为基体制备出了纳米粒子/嵌段共聚物复合薄膜^[90]。通过用聚苯乙烯-氧化乙烯(PS-*b*-PEO)嵌段共聚物为模版结合溶胶凝胶过程制备出有机-无机复合纳米粒子,而且 TiO₂ 选择性的与 PEO 微区相结合^[91]。我们还利用 PS-*b*-PEO 嵌段共聚物的胶束为模版结合 Au 前驱体的溶胶凝胶过程制备出了一系列 Au-TiO₂ 纳米碗^[92]。

4.1 实验方法

4.1.1 主要仪器

Zkxf-1 型真空干燥箱	上海树立仪器仪表有限公司;
FA2004 型电子天平	上海精科天平仪器厂;
TEM-H800 型透射电子显微镜	日立公司;
D8-Advance X-射线衍射仪	Bruker-AXS 公司;
电子万能材料试验机	美国 Instron 公司;
DSC Q10 差式扫描量热仪	美国 TA 公司;
Diamond TG/DTA 热重分析仪	美国 Perkin-Elmer。

4.1.2 主要试剂及样品

SEBS- <i>g</i> -MAH: 自制	g(MAH)=1.09%;
钛酸四异丙酯(TTIP)	Aldrich;
甲苯: 分析纯	天津市福晨化学试剂厂;
浓盐酸: 分析纯	淄博化学试剂厂;
异丙醇: 分析纯	天津市化学试剂一厂。

4.1.3 TiO₂ 溶胶凝胶的制备

溶胶凝胶法(Sol-Gel)法制备纳米TiO₂的基本过程是将钛源与蒸馏水、溶剂、催化剂混合搅拌后在20℃凝胶化。反应过程中,钛源有钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)、钛酸四异丙酯(TTIP)、四氯化钛(TiCl₄)等。HCl、HNO₃或CH₃COOH为催化剂。无水乙醇,正丁醇,异丙醇作为溶剂。有时还会加入冰醋酸,乙酰丙酮等作为抑制剂,与加入的钛盐结合形成络合物,抑制其过快水解。

通过查阅大量文献及书籍，配制 TTIP 溶胶凝胶体系，其中加入一定质量比例的甲苯，异丙醇，浓盐酸，TTIP。甲苯异丙醇作为溶剂，浓盐酸作为抑制剂及 pH 调节剂，TTIP 为钛源。各反应物的量见（表 4.1）所示，该溶胶中会发生以下水解缩聚反应：

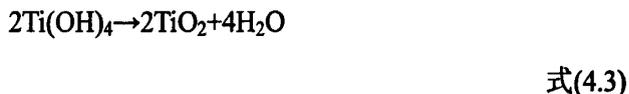
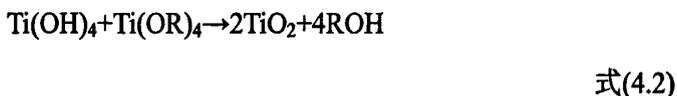
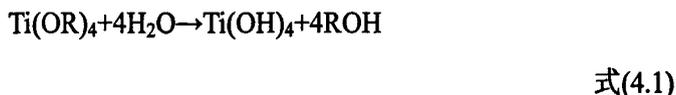


表 4.1 溶胶凝胶体系中加入的各物质的量

Table 4.1 The addition amount of The reagent adopted in the sol-gel process

反应物	钛酸异丙酯 (TTIP)	浓 HCl	蒸馏水	甲苯	异丙醇
加入量	1 g	0.02 g	0.06g	6ml	6ml

4.1.4 透明 SEBS/TiO₂ 复合膜的制备

以甲苯为溶剂，配制浓度为 2g/100mL 的 SEBS-g-MAH/甲苯溶液，将该溶液与上述 TiO₂ 溶胶混合均匀，搅拌 0.5 小时，将其倒入培养皿中使溶剂挥发完全成膜，50℃下真空干燥。通过改变 SEBS-g-MAH 溶液的加入量即可得到不同纳米 TiO₂ 含量的 SEBS/TiO₂ 透明复合膜。假设钛酸四异丙酯完全水解生成 TiO₂，那么通过计算可以得到该复合膜中 TiO₂ 与 SEBS 的体积比 $V_{\text{TiO}_2}/V_{\text{SEBS}}$ 以及复合膜中 TiO₂ 的质量分数 $m_{\text{TiO}_2}\%$ ，见表 4.2 所示：

表 4.2 制备 SEBS/TiO₂ 透明复合膜加入的各物质的量Table 4.2 The addition amount of The reagent adopted in the SEBS-g-MAH/TiO₂ transparent composite films fabrication process

样品编号	$m_{\text{SEBS}}/V_{\text{甲苯}}$ (g/ml)	$V_{\text{TiO}_2}/V_{\text{SEBS}}$	$m_{\text{TiO}_2}\%$
1	2.22/111	3	11.2
2	1.33/66	5	17.4
3	0.95/47	7	22.8
4	0.66/33	10	29.7
5	0.44/22	15	38.8

4.1.5 透明 SEBS/TiO₂ 复合膜的性能测试

将 SEBS-g-MAH/TiO₂ 溶胶混合溶液用甲苯和异丙醇混合溶剂稀释后, 直接滴在碳膜铜网上, 溶剂挥发自然干燥后, 用透射电子显微镜 (TEM) 观察其形貌。对 SEBS/TiO₂ 透明复合膜进行了 X 射线衍射测试, 其中, D8-Advance X-射线衍射仪的阳极靶为 Cu 靶, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 扫描范围是 $30-85^\circ(2\theta)$, 扫描速度为 $0.015^\circ/\text{秒}$ 。用美国 Instron 公司生产的电子万能材料试验机对该 SEBS/TiO₂ 透明复合膜进行了拉伸测试, 试样尺寸为 $50\text{mm}\times 12\text{mm}\times 0.1\text{mm}$, 室温 20°C 下, 拉伸速度为 50 毫米/分钟 。用 DSC Q10 差式扫描量热仪对 SEBS/TiO₂ 透明复合膜样品进行了热分析, 在氮气保护下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度将测试温度从室温 30°C 升高至 250°C , 然后将温度骤冷至 -150°C , 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度将温度从 -150°C 升高至 150°C , 并在该第二次升温过程中进行扫描。用美国 Perkin-Elmer 公司生产的热重分析仪 (Diamoad TG/DTA) 对样品进行热稳定性分析, 氮气保护下, 将样品从室温加热到 800°C , 升温速度是 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。室温下研究了 SEBS-g-MAH/TiO₂ 复合膜在甲苯中的溶解性。

4.2 结果与讨论

4.2.1 透明 SEBS/TiO₂ 复合膜中纳米粒子的分散

进行 SEBS 与 MAH 的接枝反应, 提高了 SEBS 链的极性, 配制 TiO₂ 的溶胶, 通过溶胶凝胶过程, 实现了 SEBS-g-MAH/TiO₂ 透明复合膜的制备, 改变 TiO₂ 溶胶的加入量得到了不同纳米 TiO₂ 含量的 SEBS-g-MAH/TiO₂ 透明复合膜, 该复合

膜透明均匀。相比较而言，纯 SEBS 与 TiO_2 溶胶凝胶的复合得到的膜不透明。

用透射电子显微镜 (TEM) 观察 SEBS-g-MAH/ TiO_2 透明复合膜的形貌，如图 4.1(a), (b) 所示，可以看到：SEBS-g-MAH/ TiO_2 复合膜中纳米 TiO_2 分散均匀而且很稳定，而纯 SEBS/ TiO_2 体系中 TiO_2 形成了大的聚集体，这是因为 PEB-g-MAH 段与纳米 TiO_2 之间有明显的相互作用，我们曾经用 PS-b-PEO/钛酸四异丙酯溶胶凝胶过程制备出纳米 TiO_2 ，并且发现在该体系中 PS 段与 TiO_2 之间并没有相互作用^[92]，钛酸四异丙酯的溶胶是由 TTIP，甲苯，浓盐酸，异丙醇配制而成的，将该溶胶与 SEBS-g-MAH 混合均匀，PEB-g-MAH 段的 MAH 基团与纳米 TiO_2 之间有明显的相互作用，可以使低聚 TiO_2 被 PEB-g-MAH 段吸附并隔离，从而使其在高聚合物中分散均匀，而在纯 SEBS 中 PS 或者 PEB 链段与低聚 TiO_2 之间并没有这种相互作用，因此 SEBS 与 TiO_2 发生了相分离，或者 TiO_2 形成颗粒尺寸很大的聚集体。对 SEBS-g-MAH/ TiO_2 透明复合膜进行了 X 射线衍射测试，如图 4.1(c) 所示，没有发现特别明显的峰出现，表明复合膜中 TiO_2 是无定形态。

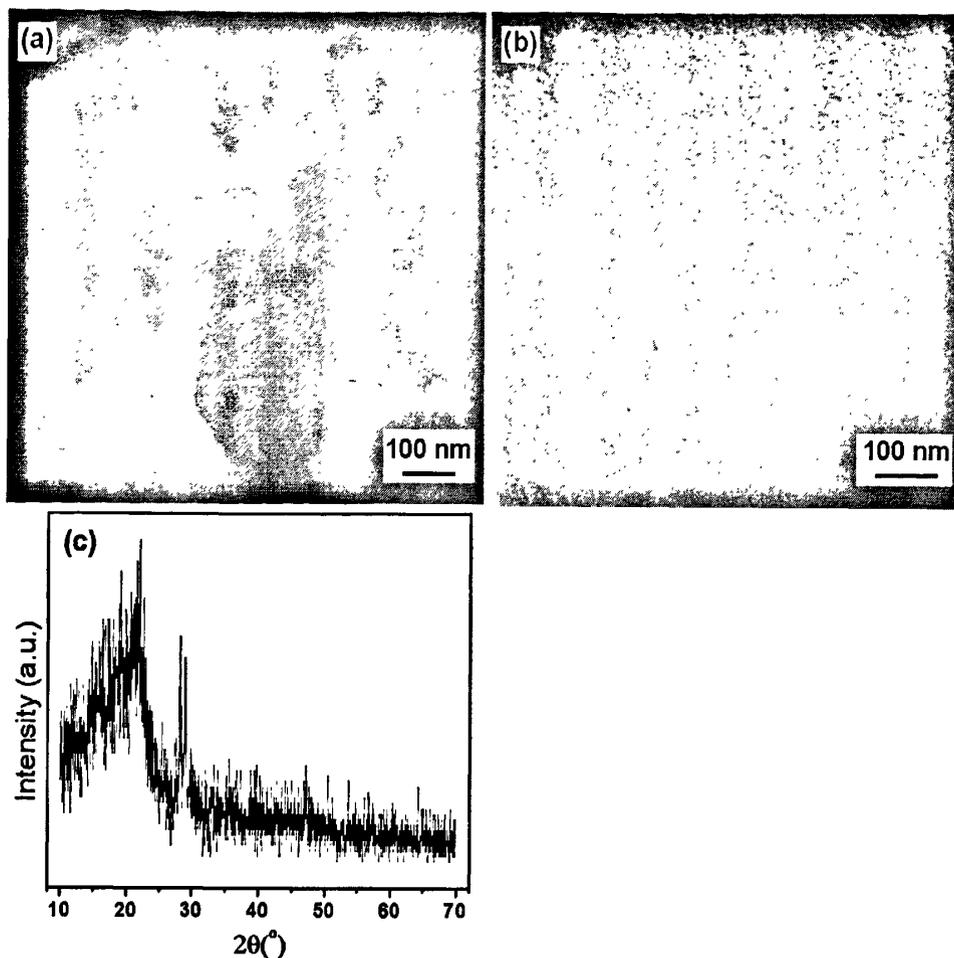


图 4.1 纯 SEBS/TiO₂ (a)和 SEBS-g-MAH/TiO₂ (b)复合物的透射电镜照片;

(c)SEBS-g-MAH/TiO₂ 透明复合膜的 X 射线衍射图

Fig. 4.1 TEM images of the neat SEBS/titania (a) and SEBS-g-MAH/titania (b) composites; (c) XRD pattern for the hybrid SEBS-g-MAH/titania film

4.2.2 透明 SEBS/TiO₂ 复合膜的力学性能

对 SEBS-g-MAH 与 SEBS-g-MAH/TiO₂ 复合膜进行了拉伸测试, 图 4.2 所示为 SEBS-g-MAH 与 SEBS-g-MAH/TiO₂ 复合膜的应力应变曲线图, 从该图中得到的数据见下表所示。结果表明: SEBS-g-MAH 复合 TiO₂ 后其初始模量和拉伸强度会显著增大, 从应力应变曲线可以看出: 连续的强制应力拉伸导致了样品相对较高伸长率的形变。因此, 纳米 TiO₂ 对复合材料的拉伸强度起了明显的增强作用; 而该 SEBS-g-MAH/TiO₂ 透明复合膜的断裂伸长率依然保持在很高的水平 (900%以上), 与 SEBS-g-MAH 相比只是有稍稍降低。

表 4.3 SEBS/TiO₂ 透明复合膜的拉伸测试

Table 4.3 The tensile testing of SEBS-g-MAH/TiO₂ transparent composite films

Sample	Breaking Stress	Elongation-at-break	Yield stress	Yield strain
	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]
SEBS-g-MAH	32.8	1072	1.1	17
SEBS-g-MAH/Ti(3)	41.3	971	3.7	7.5
SEBS-g-MAH/Ti(5)	42.8	978	7.7	7.0

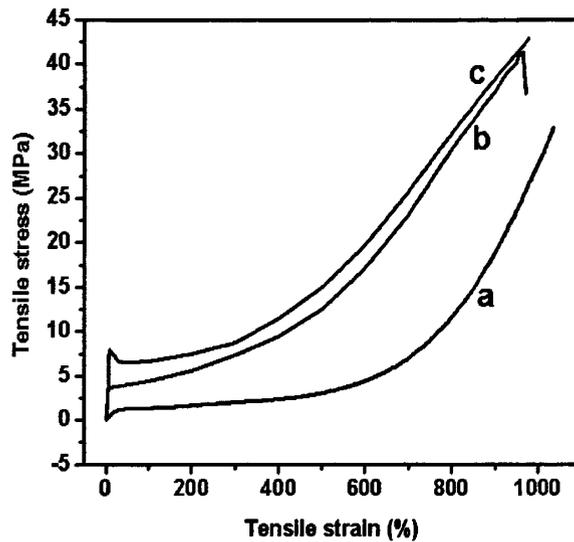


图 4.2 SEBS-g-MAH (a), SEBS-g-MAH/TiO₂(3) (b), SEBS-g-MAH/TiO₂(5) (c)的应力-应变曲线图

Fig. 4.2 Stress-strain curves of SEBS-g-MAH (a), SEBS-g-MAH/titania(3) (b) and SEBS-g-MAH/titania(5) (c)

4.2.3 透明 SEBS/TiO₂ 复合膜的热性能

对SEBS, SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜样品进行了差示扫描量热分析, 扫描曲线如图4.3所示。结果显示: SEBS, SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂橡胶段PEB的玻璃化转变温度分别为-53℃, -51℃, -50℃; 而PS段的玻璃化转变温度基本上没有变化。这表明, PS段与纳米TiO₂之间没有相互作用。而除了以上两个PEB和PS段的玻璃化转变温度, SEBS, SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜样品中PEB段中的-(CH₂-CH₂)_n有序结晶结构的22℃左右的熔融峰也被检测出来, 发现在SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂透明

复合膜中该温度值发生了的变化, 纯SEBS, SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂的 T_m 值分别为17.8°C, 28.0°C和21.7°C。

综上所述: SEBS-g-MAH分子链之间的相互作用, 以及SEBS-g-MAH与纳米TiO₂之间的相互作用要强于纯SEBS分子链之间的相互作用, 这限制了分子链的运动, 导致玻璃化温度的提高。

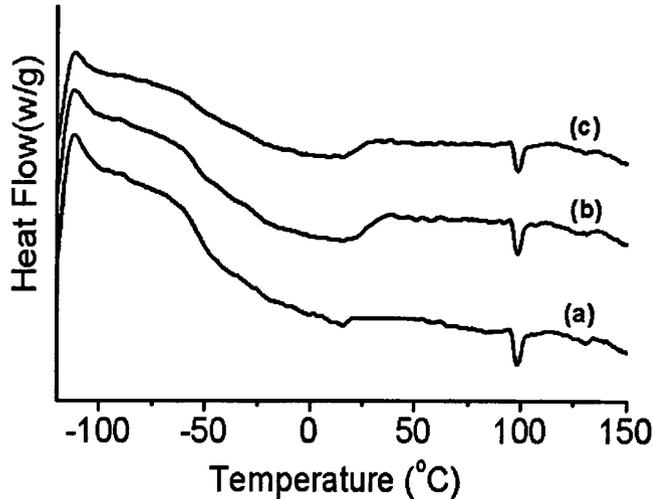


图 4.3 SEBS (a), SEBS-g-MAH (b)和 SEBS-g-MAH/TiO₂(5) (c)的差示扫描曲线图
Fig. 4.3 DSC curves of SEBS (a), SEBS-g-MAH (b) and SEBS-g-MAH/titania(5) (c)

对SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜样品进行了热失重分析, 如图4.4所示, 结果表明: 初始分解温度从SEBS-g-MAH的360°C升高到了SEBS-g-MAH/TiO₂(3)的392°C; 当温度高于340°C时, 与SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜相比, SEBS-g-MAH的重量损失更大; SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂(3), SEBS-g-MAH/TiO₂(5)的50%失重温度分别为410°C, 458°C和462°C, 这表明: 复合膜中纳米TiO₂含量的增多导致其与高分子链之间的相互作用增大, 因此热稳定性增强; 还发现SEBS-g-MAH/TiO₂(5)的热分解是分段进行的, 这是因为当复合膜中的纳米TiO₂的体积含量从3.0%增大到5.0%的过程中, 较多的纳米TiO₂被吸附在SEBS-g-MAH分子链上, 导致复合膜的热降解与SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂(3)不同, 从而产生多个分解速率。

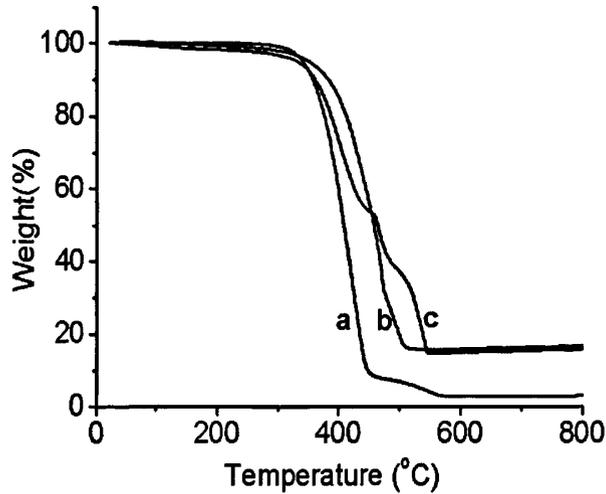


图 4.4 SEBS-g-MAH (a), SEBS-g-MAH/TiO₂(3) (b)和 SEBS-g-MAH/TiO₂(5)纳米复合物(c)的热重分析曲线图

Fig. 4.4 TGA curves of the SEBS-g-MAH (a), SEBS-g-MAH/titania(3) (b) and SEBS-g-MAH/titania (5) nanocomposites(c)

4.2.4 透明 SEBS/TiO₂ 复合膜的溶解性

SEBS-g-MAH/TiO₂ 透明复合膜在甲苯中的溶解性明显下降。如下表所示:

表 4.4 SEBS/TiO₂ 透明复合膜在甲苯中的溶解性

Table 4.4 The solubility of SEBS-g-MAH/TiO₂ transparent composite films in toluene

样品	不溶物含量(%)
SEBS-g-MAH/Ti(3)	88.2
SEBS-g-MAH/Ti(5)	81.1
SEBS-g-MAH/Ti(5.6)	79.5
SEBS-g-MAH/Ti(10)	77.3
SEBS-g-MAH/Ti(15)	75.6

由于该透明复合膜中含有纳米TiO₂粒子,使得纳米粒子与SEBS分子链之间产生较强的相互作用力,同时高分子链的缠结很大,因此使其在甲苯中的溶解性大大减小;但是在一定范围内当复合材料中的纳米材料过量时,该作用力就会逐

渐变小,因此本实验结果是总体上不溶物的量很大,但随着复合材料中的纳米材料的量逐渐加大,其不溶物的含量会逐渐降低。

4.3 本章小结

以自制的g(MAH) %=1.09%的SEBS-g-MAH产物为基体,以钛酸四异丙酯为前驱体,结合溶胶凝胶过程,改变TiO₂溶胶-凝胶的加入量得到了纳米TiO₂分散均匀的不同纳米TiO₂含量的SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜,由于PEB-g-MAH段与纳米TiO₂之间有较强的相互作用,因此TiO₂可以均匀分散到PEB-g-MAH微区;而纯SEBS与TiO₂没有这种相互作用,导致TiO₂颗粒尺寸变大,二者发生宏观相分离,得到的复合薄膜不透明,且颜色发黄。

透射电子显微镜(TEM)观察表明:透明复合膜中纳米TiO₂分散均匀,X射线衍射测试没有发现特别明显的结晶峰出现,表明复合膜中TiO₂为非晶态。

该透明复合膜有优越的力学性能,SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜拉伸测试结果表明:SEBS-g-MAH复合TiO₂后其初始模量和拉伸强度显著增大,而该复合膜的断裂伸长率依然保持在很高的水平,与SEBS-g-MAH相比基本不变。

SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜热稳定性显著增强。对SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜样品进行了差示扫描量热分析,结果表明:SEBS, SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂橡胶段PEB的玻璃化转变温度依次升高。这是由于SEBS-g-MAH分子链之间的相互作用,以及SEBS-g-MAH与纳米TiO₂之间的相互作用要强于纯SEBS分子链之间的相互作用,这限制了分子链的运动,导致玻璃化温度的提高。对SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜样品进行了热失重分析,结果表明:SEBS-g-MAH复合纳米TiO₂(3%, v/v)后其初始分解温度有所升高,SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂(3%, v/v), SEBS-g-MAH/TiO₂(5%, v/v)的50%失重温度分别为410℃, 458℃和462℃,这是由于复合膜中纳米TiO₂含量的增多导致其与高分子链之间的相互作用增大,因此热稳定性增强;还发现SEBS-g-MAH/TiO₂(5%, v/v)的热分解是分段进行的,这是因为当复合膜中的纳米TiO₂的体积含量从3.0%增大到5.0%时,较多的纳米TiO₂被吸附在SEBS-g-MAH分子链上,导致复合膜的热降解与SEBS-g-MAH, SEBS-g-MAH/TiO₂(3%, v/v)不同。

SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜在甲苯中的溶解性明显下降。这是由于该透明

复合膜中含有纳米TiO₂粒子，使得纳米粒子与SEBS分子链之间产生较强的相互作用力，同时高分子链的缠结很大，因此使其在甲苯中的溶解性大大减小；但是在一定范围内当复合材料中的纳米材料过量时，该作用力就会逐渐变小，因此本实验结果是总体上不溶物的量很大，但随着复合材料中的纳米材料的量逐渐加大，其不溶物的含量会逐渐降低。

以未改性的纯SEBS为基体，用同样的方法无法制备出纳米TiO₂分散均匀的SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜，说明对SEBS进行接枝改性以提高分子链的极性在本课题中起到很重要的作用。这种应用SEBS的化学改性与TiO₂溶胶凝胶过程来制备高性能复合材料是新材料制备中的一种有效途径。



第五章 纳米TiO₂的制备及催化性能的研究

近年来, 半导体光催化氧化技术引起了人们的广泛关注, 该技术因能耗低、氧化能力强、反应条件温和以及无二次污染等而具有广阔的应用前景。在众多的半导体光催化剂 (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS) 中, TiO₂ 以其无毒、催化活性高、稳定性好、价廉易得等特点受到人们的重视。利用 TiO₂ 对水中有机污染物进行光催化降解, 最终生成无毒无味的 CO₂、H₂O 及一些简单的无机物, 因此, 该技术在污水处理方面具有广阔的应用前景。

将自制的 SEBS-g-MAH/TiO₂ 透明复合膜高温处理得到纳米 TiO₂ 粒子, 用扫描电镜观察纳米 TiO₂ 样品形貌, 并用氮气吸附法测定其比表面积及孔径分布。并研究该纳米粒子光催化降解亚甲基蓝溶液的效果。

为了对比上述方法制备出的纳米材料的光催化性能, 以钛酸四异丙酯为前驱体, 采用溶胶凝胶法制备出粉末高温处理得到纳米 TiO₂ 粒子, 并将纯 SEBS/TiO₂ 不透明复合膜同样进行高温处理得到纳米 TiO₂ 粒子, 并比较它们之间的光催化降解性能。

5.1 实验方法

5.1.1 主要仪器

ASAP2020 M+C 型全自动比表面积及孔隙度分析仪	Micromeritics 公司;
S-2500 扫描电镜	日立公司;
FA2004 型电子天平	上海精科天平仪器厂;
XX-15G/F 254 nm 紫外灯	New York Spectronics coporation;
UV 2450 紫外分光光度计	日本岛津。

5.1.2 主要试剂

SEBS-g-MAH/TiO ₂ 透明复合膜	自制;
亚甲基蓝(MB)	天津市凯通化学试剂有限公司。

5.1.3 亚甲基蓝溶液的配制

准确称取 5.632 mg 亚甲基蓝，用去离子水溶解后定溶于 100 ml 容量瓶中，配制成 $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液。

5.1.4 纳米 TiO_2 粒子的制备

将所制备出的 SEBS-g-MAH/ TiO_2 透明复合膜高温处理，即可得到纳米 TiO_2 粉末。具体的高温处理过程是：将样品置于马弗炉中，以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度，将温度从室温升至 300°C ，然后以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度，升温至 450°C ，恒温 6 小时即可。不同纳米含量的 SEBS-g-MAH/ TiO_2 透明复合膜 ($V_{\text{SEBS-g-MAH}}/V_{\text{TiO}_2}$ 分别为 100/3, 100/5, 100/7, 100/10, 100/15) 所烧制出来的纳米 TiO_2 分别记为： $\text{TiO}_2(3)$, $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(7)$, $\text{TiO}_2(10)$, $\text{TiO}_2(15)$ 。

以钛酸四异丙酯为前驱体配制出溶胶凝胶，将其常温下放置于空气中，形成白色粉末。然后将其置于马弗炉中以同样的方法高温处理，得到的纳米 TiO_2 粒子记为 $\text{TiO}_2(\text{a})$ 。

将纯 SEBS 与该溶胶凝胶复合得到的不透明膜以同样的方法高温处理，得到的纳米 TiO_2 粒子记为 $\text{TiO}_2(\text{b})$ 。

5.1.5 纳米 TiO_2 粒子的形貌表征

用日立 S-2500 型扫描电镜对 $\text{TiO}_2(3)$ 和 $\text{TiO}_2(10)$ 进行观察。

5.1.6 纳米 TiO_2 粒子的比表面积及孔径分析

用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020M+C 型全自动比表面积及孔隙度分析仪对 $\text{TiO}_2(5)$ 和 $\text{TiO}_2(15)$ 的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积及孔径分布进行测定。测定前，先将样品在 300°C 下脱气 5 小时。采用静态物理吸附法， N_2 的吸附-脱附曲线在液氮温度下 (77K) 测定。样品的比表面积使用多点参数 BET 方程计算，孔径分布曲线采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法由样品脱附曲线计算得到。

5.1.7 纳米 TiO_2 粒子的催化性能测试

本论文选择较普遍的碱性染料亚甲基蓝为研究对象，通过对亚甲基蓝的光催

化降解，考察 TiO_2 纳米粒子的光催化性能。

5.2 结果与讨论

5.2.1 纳米 TiO_2 粒子的形貌表征

用 S-2500 型扫描电镜对纳米 TiO_2 样品进行观察，可以看到：SEBS-g-MAH/ TiO_2 透明复合膜高温处理得到的纳米 TiO_2 粒子是球形的，而且直径在 200nm 以下，见图 5.1，5.2 所示：

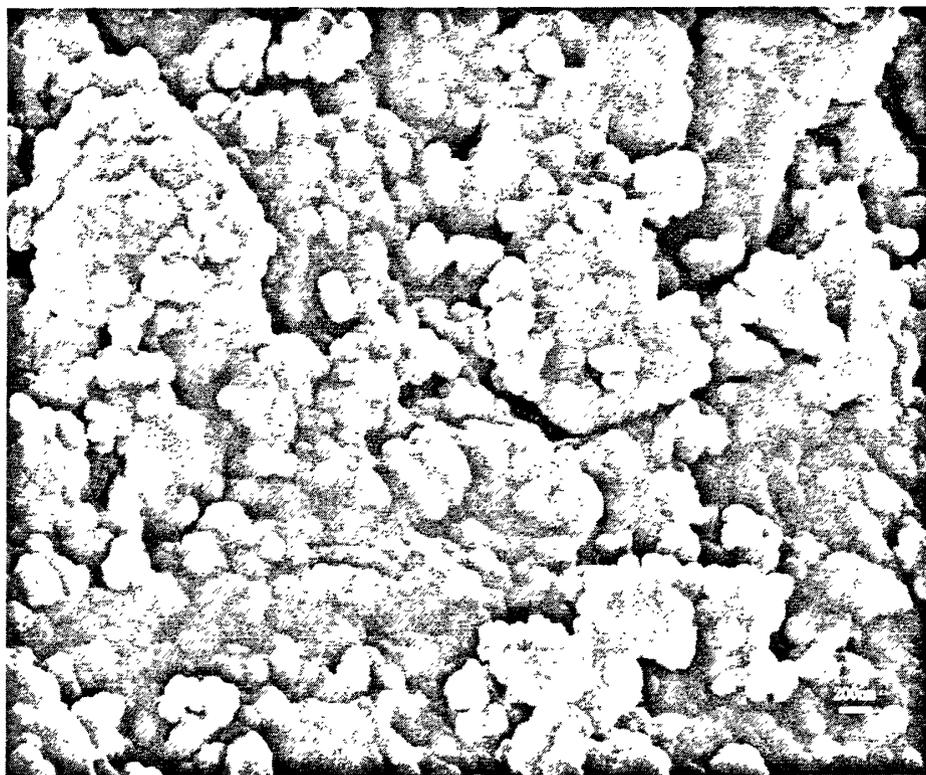


图 5.1 纳米 $\text{TiO}_2(3)$ 的扫描电镜照片
Fig. 5.1 SEM image of $\text{TiO}_2(3)$ nanoparticles

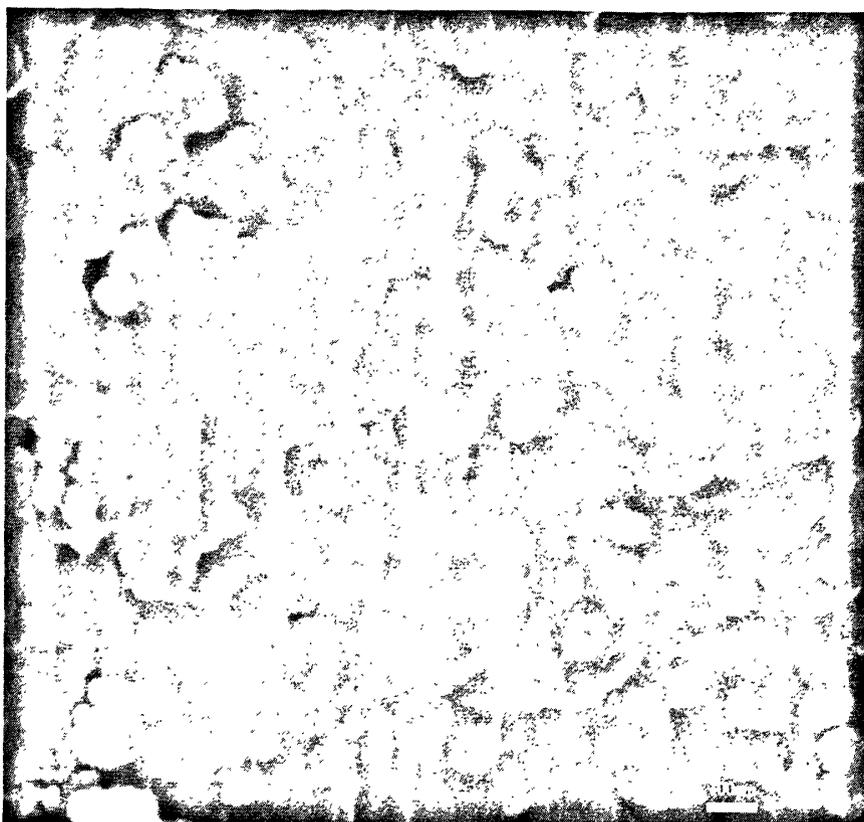


图 5.2 纳米 TiO₂(10)的扫描电镜照片
Fig. 5.2 SEM image of TiO₂(10) nanoparticles

5.2.2 纳米 TiO₂ 粒子的比表面积及孔径分析

对 TiO₂(5)和 TiO₂(15)进行氮气吸附测试,测定其比表面积及孔容孔径,实验结果见表 5.1 所示。

表 5.1 纳米 TiO₂ 粒子的比表面积及孔径分布

Table 5.1 The specific surface area and pore size distribution of TiO₂ nanoparticles

样品	比表面积 (m ² /g)	孔容(m ³ /g)	平均孔径 (nm)
TiO ₂ (5)	122	0.34	8.12
TiO ₂ (15)	107	0.30	8.26

纳米 TiO₂(5)粒子的等温吸附-脱附曲线如下图 5.3 所示。

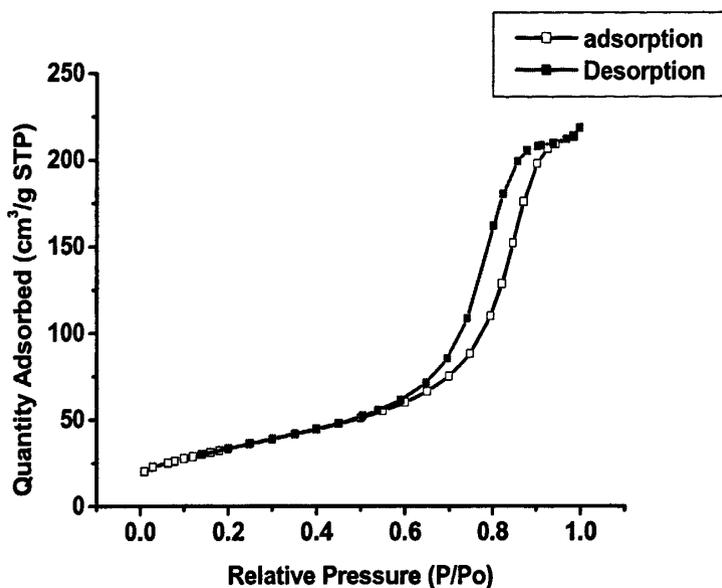


图 5.3 纳米 TiO₂(5)的等温吸附-脱附曲线

Fig. 5.3 The isothermal adsorption-desorption curve of TiO₂(5) nanoparticles

纳米 TiO₂(5)粒子的孔径分布曲线如图 5.4 所示。

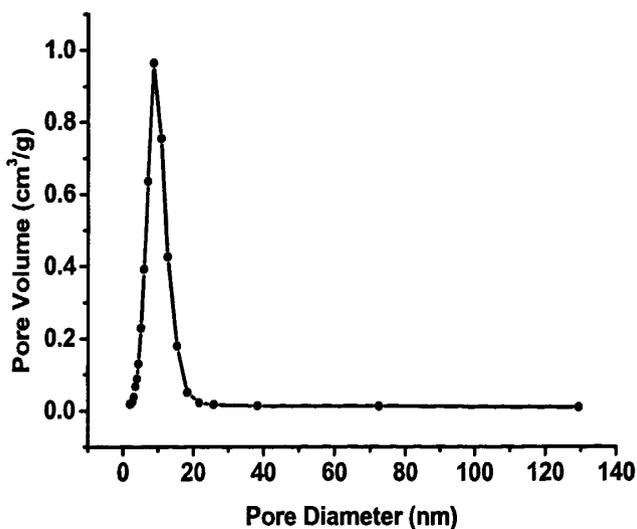


图 5.4 纳米 TiO₂(5)的孔径分布曲线

Fig. 5.4 The pore size distribution of TiO₂(5) nanoparticles

纳米 $\text{TiO}_2(15)$ 粒子的等温吸附-脱附曲线如下图 5.5 所示。

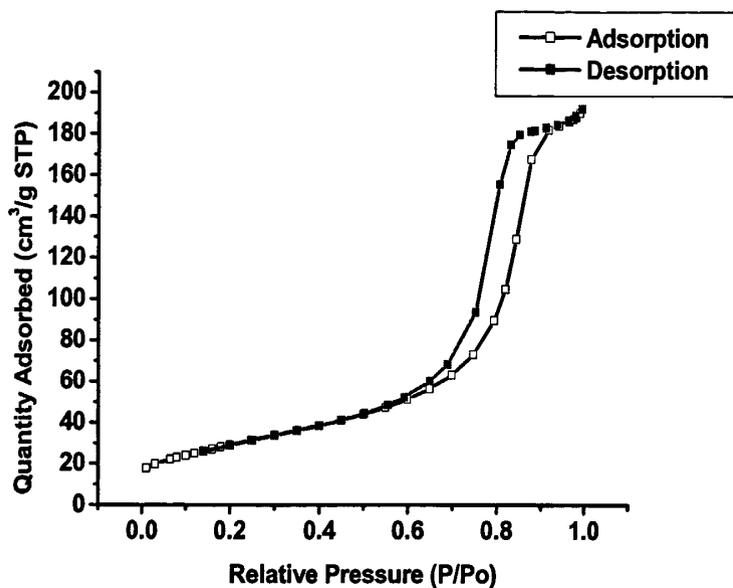


图 5.5 纳米 $\text{TiO}_2(15)$ 的等温吸附-脱附曲线

Fig. 5.5 The isothermal adsorption-desorption curve of $\text{TiO}_2(15)$ nanoparticles

纳米 $\text{TiO}_2(15)$ 粒子的孔径分布曲线如图 5.6 所示。

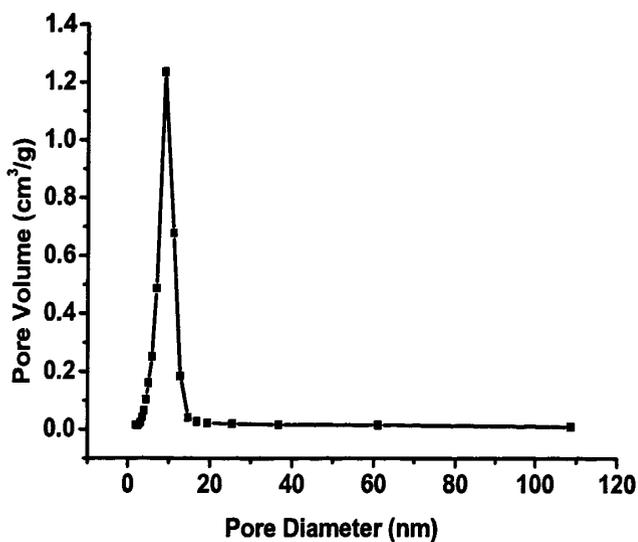


图 5.6 纳米 $\text{TiO}_2(15)$ 的孔径分布曲线

Fig. 5.6 The pore size distribution of $\text{TiO}_2(15)$ nanoparticles

由图可以看到,该等温吸附脱附曲线的特征是向相对压力轴凸起,在更高相对压力下存在一个拐点,因此,属于 V 型等温线, V 型等温线来源于微孔和介孔固体上的弱气-固相互作用,而且相对不常见。该样品具有典型的介孔结构特征,在 0.6~0.9 的相对压力下出现由毛细管凝聚现象引起的滞后环(图),比表面积为 $115\text{m}^2/\text{g}$,孔分布较窄,平均孔径为 8.20nm 左右,孔容 $0.32\text{cm}^3/\text{g}$ 。

该材料具有介孔结构和较大的比表面,具有很强的吸附能力。

5.2.3 亚甲基蓝的光催化降解原理

亚甲基蓝,是一种对硫氮苯类显色剂^[93], $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{H}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分子量为 373.9, 结构式类似蒽, MB 的分子结构见图 5.6。其中巯基 (-S-) 为主要的发色基团, 由于它为吸电子基团, 其电子密度相对较大, 和复合光催化剂反应时, 会首先被氧化成 , 而该基团吸光度小于 180nm , 所以氧化后 MB 会褪色。 TiO_2 在紫外光照射下, 产生电子-空穴对, 空穴能够同吸附在 TiO_2 粒子表面的 -OH 或 H_2O 发生作用, 生成氧化性很强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。 $\cdot\text{OH}$ 氧化溶液中的亚甲基蓝, 破坏了亚甲基蓝的结构, 从而实现了亚甲基蓝的降解^[94]。

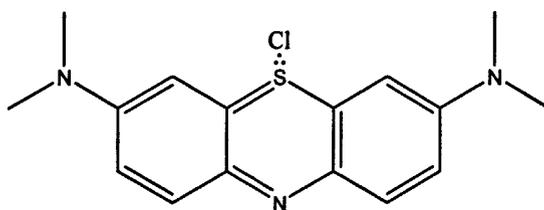


图 5.7 亚甲基蓝的分子式

Fig. 5.7 Sumformel of Methylene Blue trihydrate

5.2.4 亚甲基蓝浓度与吸光度的标准曲线

分别移取 12mg/L 的亚甲基蓝溶液 0.83ml , 1.67ml , 2.50ml , 3.33ml , 4.17ml , 5.00ml , 5.81ml , 6.64ml , 7.47ml 于 10mL 容量瓶中, 加去离子水稀释至刻度线定容, 则其浓度分别是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9mg/L , 分别测量波长为 662nm 处的吸光度 A 值, 见表 5.2 所示。

表 5.2 亚甲基蓝在不同浓度下的吸光度值

Table 5.2 The absorbance of Methylene Blue solution of difference concentration

浓度(mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸光度 A	0.057	0.164	0.234	0.382	0.496	0.582	0.694	0.804	0.912

在 0-9mg/L 的范围内，通过做图可以得到亚甲基蓝吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线如图 5.8 所示：

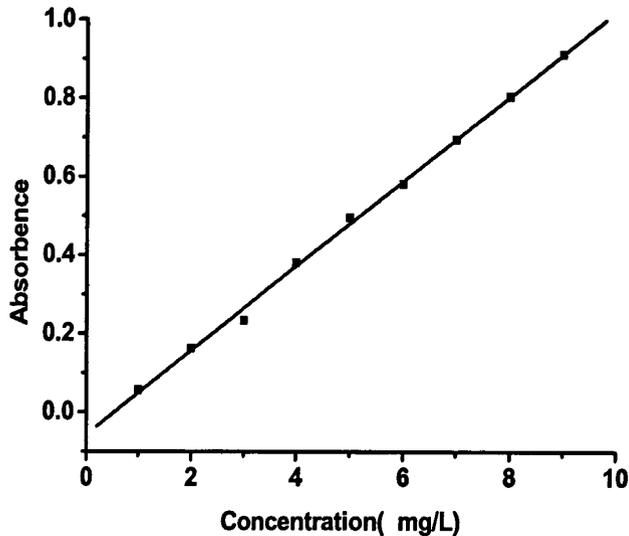


图 5.8 亚甲基蓝吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线

Fig. 5.8 The curve of methylene blue absorbance A and concentration C

然后以 A 对浓度作图，得直线方程为 $A = -0.05778 + 0.10767c$ ， $R = 0.9989$ 。可以看到：亚甲基蓝溶液的吸光度与其浓度有很好的线性关系，满足比尔定律。

5.2.5 纳米 TiO_2 粒子光催化降解亚甲基蓝的探讨

在该实验条件下亚甲基蓝的光降解率 P 可以用下式表示：

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

式(5.1)

其中 C_0 为亚甲基蓝的初始浓度, C 为亚甲基蓝在不同反应时刻的浓度。

准确称取 0.0010gTiO₂ 置于石英玻璃瓶中, 装入 10mL 浓度 C_0 为 10.34mg/L 的亚甲基蓝水溶液中, 磁子搅拌下将其置于紫外光下照射, 分别间隔一定时间后, 取样, 离心使纳米 TiO₂ 粒子沉降到底部, 取其上清液用紫外-可见分光光度计在 $\lambda = 662 \text{ nm}$ 处测量吸光度的值, 根据工作曲线, 计算出相对应的浓度来, 并计算亚甲基蓝溶液在一定时间内的降解率。实验结果如表 5.3、5.4 所示:

表 5.3 纳米 TiO₂ 催化下亚甲基蓝的光降解

Table 5.3 The degradation of Methylene Blue solution under the catalysis of nano TiO₂

照射时间(分钟)	0	20	40	60	80	100	120	140	180	220	
样品 无 TiO ₂	吸光度 A	1.056	0.954	0.925	0.852	0.788	0.745	0.712	0.688	0.679	0.671
	浓度 (mg/L)	10.34	9.39	9.13	8.45	7.85	7.45	7.15	6.92	6.84	6.76
TiO ₂ (a)	吸光度 A	1.056	0.931	0.856	0.813	0.694	0.565	0.489	0.347	0.245	0.105
	浓度 (mg/L)	10.34	9.18	8.48	8.08	6.98	5.78	5.07	3.76	2.81	1.51
TiO ₂ (b)	吸光度 A	1.056	0.942	0.827	0.775	0.653	0.537	0.471	0.332	0.265	0.101
	浓度 (mg/L)	10.34	9.28	8.22	7.73	6.60	5.52	4.91	3.62	3.00	1.47
TiO ₂ (3)	吸光度 A	1.056	0.954	0.876	0.671	0.555	0.475	0.349	0.101	0.024	0.015
	浓度 (mg/L)	10.34	9.39	8.67	6.76	5.68	4.94	3.77	1.47	0.75	0.67
TiO ₂ (5)	吸光度 A	1.056	0.843	0.74	0.499	0.42	0.37	0.247	0.163	0.047	0.013

	浓度	10.34	8.36	7.40	5.16	4.43	3.97	2.82	2.04	0.97	0.65
	(mg/L)										
	吸光	1.056	0.881	0.814	0.714	0.629	0.483	0.203	0.112	0.042	0.038
	度 A										
TiO ₂ (7)	浓度	10.34	8.71	8.09	7.16	6.37	5.02	2.42	1.57	0.92	0.88
	(mg/L)										
	吸光	1.056	0.928	0.835	0.753	0.524	0.309	0.293	0.254	0.1	0.051
	度 A										
TiO ₂ (10)	浓度	10.34	9.15	8.28	7.52	5.40	3.40	3.25	2.89	1.46	1.00
	(mg/L)										
	吸光	1.056	0.983	0.814	0.564	0.524	0.417	0.347	0.26	0.032	0.017
	度 A										
TiO ₂ (15)	浓度	10.34	9.66	8.09	5.77	5.40	4.40	3.75	2.95	0.83	0.70
	(mg/L)										

表 5.4 纳米 TiO₂ 催化下亚甲基蓝的光降解

Table 5.4 The degradation of Methylene Blue solution under the catalysis of nano TiO₂

照射时间(分钟)		0	20	40	60	80	100	120	140	180	220
无 TiO ₂	C/C ₀	1	0.90	0.88	0.82	0.76	0.72	0.69	0.67	0.66	0.65
	降解率	0	0.10	0.12	0.18	0.24	0.28	0.31	0.33	0.34	0.35
TiO ₂ (a)	C/C ₀	1	0.89	0.82	0.78	0.67	0.56	0.49	0.36	0.27	0.15
	降解率	0	0.11	0.18	0.22	0.33	0.44	0.51	0.64	0.73	0.85
TiO ₂ (b)	C/C ₀	1	0.90	0.80	0.75	0.64	0.53	0.47	0.35	0.29	0.14
	降解率	0	0.10	0.20	0.25	0.36	0.47	0.53	0.65	0.71	0.86
TiO ₂ (3)	C/C ₀	1	0.91	0.84	0.65	0.55	0.48	0.37	0.14	0.07	0.07
	降解率	0	0.09	0.16	0.35	0.45	0.52	0.63	0.86	0.93	0.93
TiO ₂ (5)	C/C ₀	1	0.81	0.72	0.50	0.43	0.38	0.27	0.20	0.09	0.06
	降解率	0	0.19	0.28	0.50	0.57	0.62	0.73	0.80	0.91	0.94
TiO ₂ (7)	C/C ₀	1	0.84	0.78	0.69	0.62	0.49	0.23	0.15	0.09	0.09
	降解率	0	0.16	0.22	0.31	0.38	0.51	0.77	0.85	0.91	0.91
TiO ₂ (10)	C/C ₀	1	0.89	0.80	0.73	0.52	0.33	0.31	0.28	0.14	0.1
	降解率	0	0.11	0.20	0.27	0.48	0.67	0.69	0.72	0.86	0.90
TiO ₂ (15)	C/C ₀	1	0.93	0.78	0.56	0.52	0.43	0.36	0.29	0.08	0.07
	降解率	0	0.07	0.22	0.44	0.48	0.57	0.64	0.71	0.92	0.93

以降解时间为横坐标，以 C/C_0 为纵坐标作得不同 TiO_2 纳米粒子催化下亚甲基蓝的光降解率图。如图 5.9 所示：

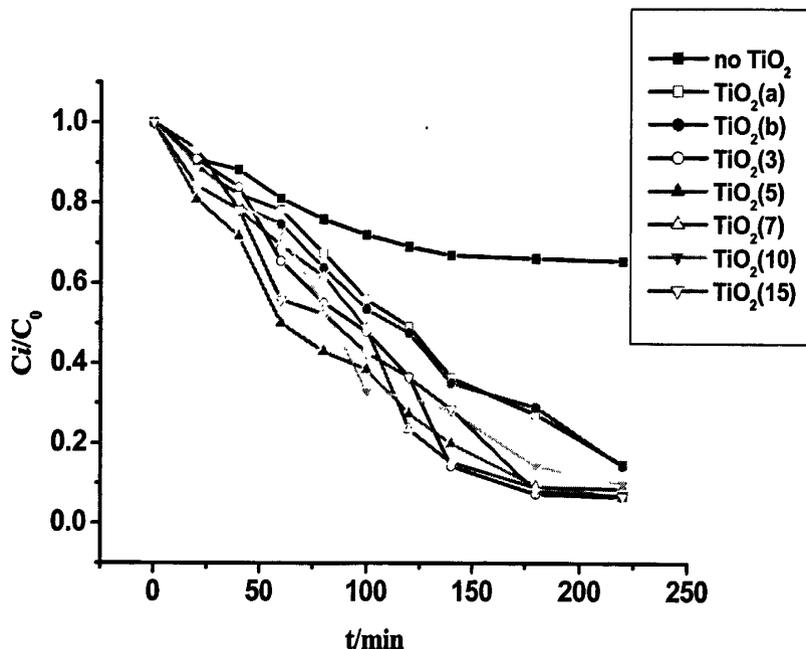


图 5.9 纳米 TiO_2 催化下亚甲基蓝的光降解

Fig. 5.9 The degradation of Methylene Blue solution under the catalysis of nano TiO_2

从上图可以看出，没有纳米 TiO_2 参与的亚甲基蓝的光降解速率很慢，220 分钟内的降解率仅为 35%；而 $\text{TiO}_2(\text{a})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{b})$ 催化下的亚甲基蓝溶液的降解率为 85% 左右；而 $\text{TiO}_2(3)$ ， $\text{TiO}_2(5)$ ， $\text{TiO}_2(7)$ ， $\text{TiO}_2(10)$ ， $\text{TiO}_2(15)$ 的光催化降解效果相互之间相差不大，220 分钟内的降解率都能达到 90% 以上，这得益于该方法制备的纳米材料具有介孔结构和较大的比表面，具有很强的吸附能力。

5.3 本章小结

将自制的 SEBS-g-MAH/TiO₂ 透明复合膜高温处理, 制备纳米 TiO₂ 粒子, 用 S-2500 型扫描电镜对纳米 TiO₂ 样品进行观察, 可以看到: 该方法制备出来的纳米 TiO₂ 粒子是球形的, 而且粒子直径在 200nm 以下。

对该种方法制备出来的纳米 TiO₂ 粒子进行氮气吸附测定其比表面积及孔径分布, 可知其比表面积为 115m²/g 左右, 孔径分布较窄, 平均孔径为 8.20nm 左右, 孔容 0.6 cm³/g。分析其等温吸附-脱附曲线可知该纳米材料具有典型的介孔结构特征。材料具有介孔结构和较大的比表面, 因此具有很强的吸附能力, 易于吸附有机物, 同时反应接触面积大, 有利于提高光催化活性。以上 5 种以接枝改性后的 SEBS 嵌段共聚物为模板, 结合钛酸四异丙酯的溶胶凝胶过程制备出的纳米粒子 (TiO₂(3), TiO₂(5), TiO₂(7), TiO₂(10), TiO₂(15)) 的光催化降解亚甲基蓝溶液的效果明显, 相互之间相差不大, 220 分钟内的降解率能达到 90% 以上。

为了对比上述方法制备出的纳米材料的光催化性能, 以钛酸四异丙酯为前驱体, 采用溶胶凝胶法常温下制备出白色粉末, 高温处理得到纳米粒子 TiO₂(a), 并将纯 SEBS/TiO₂ 不透明复合膜同样进行高温处理得到纳米粒子 TiO₂(b), 并比较它们之间的光催化降解性能。结果显示: 纳米粒子 TiO₂(a) 和 TiO₂(b) 的光催化降解亚甲基蓝的效果比较差, 220 分钟内的降解率为 85% 左右。

结果表明: 以嵌段共聚物的规则的微区形态为模版控制纳米粒子的狭窄而均匀的尺寸分布来制备聚合物/无机纳米复合材料, 然后将该复合材料高温处理进而得到具有特定形貌及一定孔径分布的无机纳米材料是制备高性能无机纳米粒子的有效方法。



第六章 结 论

本文采用了溶液法进行了SEBS接枝MAH的反应,通过改变引发剂DCP、反应物MAH的量,制备出不同接枝率的反应产物。通过对产物进行红外光谱定性分析,证明了MAH成功接枝到SEBS分子链上,同时证明了产物提纯方法的可行性,且MAH是以单分子形式接枝到SEBS链上的,而没有发生MAH的均聚反应;对产物进行酸碱滴定分析,测定出产物的接枝率,结果表明,随着接枝单体MAH以及引发剂的量逐渐增大,反应中MAH的接枝率逐渐增大,而且该反应在3小时之内即可完成。

采用了酸碱中和返滴定法对接枝产物中MAH接枝率进行了测定,分析了样品浓度、KOH-乙醇标准溶液浓度与添加量、滴定温度等因素对测试结果的影响,得到了优化的试验方法:样品浓度为1g/100ml, KOH-乙醇标准溶液的加入量为:0.5mol/L×5mL,返滴定中HCl-异丙醇标准溶液的浓度为0.1mol/L,测试最好在60℃下进行。该方法具有操作简单、投资少等优点,适合于接枝物产量小的中小型企业使用。

以自制的g(MAH)%=1.09%的SEBS-g-MAH产物为基体,以钛酸四异丙酯为前驱体,结合溶胶凝胶过程,改变TiO₂溶胶-凝胶的加入量制备出纳米TiO₂含量不同且分散均匀的SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜。透射电子显微镜(TEM)观察表明:透明复合膜中纳米TiO₂分散均匀,X射线衍射测试没有发现特别明显的结晶峰出现,表明复合膜中TiO₂为非晶态。

该SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜有优越的力学性能:与SEBS-g-MAH相比其拉伸强度显著增强,同时其断裂伸长率依然保持在很高的水平,基本没有减小;该复合膜热稳定性显著增强;SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜在甲苯中的溶解性明显下降。这些性能都源于复合膜中纳米TiO₂与SEBS-g-MAH的相互作用。

以未改性的纯SEBS为基体,用同样的方法无法制备出纳米TiO₂分散均匀的SEBS-g-MAH/TiO₂透明复合膜,说明对SEBS进行接枝改性以提高分子链的极性在本课题中起到很重要的作用。这种应用SEBS的化学改性与TiO₂溶胶凝胶过程来制备高性能复合材料是新材料制备中的一种有效途径。

将自制的 SEBS-g-MAH/TiO₂ 透明复合膜高温处理得到纳米 TiO₂ 粒子,用

S-2500 型扫描电镜对纳米 TiO_2 样品进行观察, 可以看到: 该方法制备出来的纳米 TiO_2 粒子是球形的, 而且粒径在 200nm 以下。

对采用该方法制得到的 TiO_2 进行氮气吸附测定其比表面积及孔径分布, 可知其比表面积为 $115\text{m}^2/\text{g}$ 左右, 孔径分布较窄, 平均孔径为 8.20nm 左右, 孔容 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 。分析其等温吸附-脱附曲线可知该纳米材料具有典型的介孔结构特征。材料具有介孔结构和较大的比表面, 因此具有很强的吸附能力, 易于吸附有机物, 同时反应接触面积大, 有利于提高光催化活性。

以上5种以SEBS嵌段共聚物为模板制备出的纳米粒子 ($\text{TiO}_2(3)$, $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(7)$, $\text{TiO}_2(10)$, $\text{TiO}_2(15)$) 的光催化降解亚甲基蓝溶液的效果明显, 相互之间相差不大, 220分钟内的降解率能达到90%以上。

为了对比上述方法制备出的纳米材料的光催化性能, 以钛酸四异丙酯为前驱体, 采用溶胶凝胶法常温下制备出白色粉末, 高温处理得到纳米粒子 $\text{TiO}_2(\text{a})$, 并将纯 SEBS/ TiO_2 不透明复合膜同样进行高温处理得到纳米粒子 $\text{TiO}_2(\text{b})$, 并比较它们之间的光催化降解性能。结果显示: 纳米粒子 $\text{TiO}_2(\text{a})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{b})$ 的光催化降解亚甲基蓝的效果比较差, 220分钟内的降解率为 85% 左右。

结果表明: 以嵌段共聚物的规则的微区形态为模版控制纳米粒子的狭窄而均匀的尺寸分布来制备聚合物/无机纳米复合材料, 然后将该复合材料高温处理进而得到具有特定形貌及一定孔径分布的无机纳米材料是制备高性能无机纳米粒子的有效方法。

参考文献

- [1]. 杨晶秋, 王晶, 张惠. 装饰胶黏剂现状及发展趋势[J]. 化学与黏合, 2007, 29(4): 276-279.
- [2]. 高军, 余万能. 新型热塑性弹性体 SEBS[J]. 化工新型材料, 2004, 32 (4) : 21-24.
- [3]. Filippi S, Minkova L, Dintcheva N, et al. Comparative study of different maleic anhydride grafted compatibilizer precursors towards LDPE/PA6 blends[J]. Morphology and mechanical properties, 2005, 46(19): 8054-8061.
- [4]. 周立新, 张爱民, 周涛等. SEBS 接枝 MAH 技术研究[J]. 弹性体, 2005, 15 (6) : 23-28.
- [5]. passaglia E, Ghetti S, Lcchinni F P, et al. Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-butene)-b-styrene triblock copolymer(SEBS)[J]. Polymer, 2000, 41(12): 4389-4400.
- [6]. 蒋遥明, 郭艳, 徐建波等. SEBS 熔融接枝 MAH 的接枝机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 19 (5) : 97-100.
- [7]. 周燎原, 周伟平. MAH改性SEBS性能影响因素探讨[J]. 弹性体, 2009, 19 (3) : 57-59.
- [8]. Wu C J, Chen C Y. Journal of Polymer Science, PartA: Polymer Chemistry, 1993, 131: 3405-3415.
- [9]. 刘承美, 郑伦生. SEBS-丙烯酸接枝共聚物的合成与结构分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (5) : 54-57.
- [10]. Paul D R, Backnall C B. Polymer Blends[M]. New York: John Wiley and sons, 2000.
- [11]. 叶强, 周涛, 徐建波等. SEBS 熔融接枝 MAH 及 SEBS-g-MAH 的热性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (5) : 220-223.
- [12]. 刘生鹏, 龙涛, 周兴平等. SEBS-g-MAH对聚丙烯/氢氧化镁纳米复合材料微观结构与流变性能的影响[J]. 塑料工业, 2010, 38 (4) : 58-61.
- [13]. 高西萍, 张辉, 易俊霞等. SEBS-g-MAH增韧聚苯硫醚性能研究[J]. 塑料工业, 2009, 37 (3) : 71-74.
- [14]. 徐迎强, 杨韶辉, 李召朋等. PA1111/SEBS-g-MAH共混体系的力学性能与微观结构形态研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37 (6) : 24-26.
- [15]. 叶强, 张爱民, 周燎原等. SEBS接枝MAH改性PA6物理性能研究[J]. 精细化工中间体, 2005, 35 (4) : 63-66.
- [16]. 徐娜, 唐凯, 李军等. PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的相容性研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34 (9) : 49-52.
- [17]. 党文杰, 宋永明, 王清文等. 木纤维/聚丙烯复合材料界面相容性及增韧改性的研究[J]. 北京林业大学学报, 2007, 29 (2) : 133-137.

- [18]. 石恒冲, 李斌. 马来酸酐接枝HDPE/SEBS非等温结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (4) : 121-124.
- [19]. 江海亮, 应丽艳, 雷大喜等. 马来酸酐(MAH)接枝SEBS及其对PPO/PA6合金性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23 (6) : 979-983.
- [20]. 熊煦, 施海华, 缪国斌等. SEBS-g-MAH对LLDPE结晶行为的影响[J]. 功能高分子学报, 2009, 22 (4) : 411-416.
- [21]. 刘春林, 陈玲红, 周如东等. SEBS-g-MAH对PC/PBT共混物性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20 (4) : 33-36.
- [22]. 宁方智, 李松, 谢续明等. AAS/PA-6 合金的相容性[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, (1): 114-117.
- [23]. 郇向阳, 谢续明. PP/AS/DCP 反应共混中 SEBS 的添加效应[J]. 合成树脂及塑料, 1998(1): 112-114.
- [24]. 王小兰, 张师军, 张薇. GMA 接枝 SEBS 及其对尼龙 6 的改性及增容[J]. 合成树脂及塑料, 2003(4): 51-55.
- [25]. Oshinski A T, Keskkula H, Paul D R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers[J]. Polymor, 1992, 33(2): 268-283.
- [26]. Kayano Y, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1998, 39(13): 2835-2845.
- [27]. 张仕飏, 杨景兴, 李晓冰. 充油 SEBS 增韧 PA6 性能的研究[J]. 塑料工业, 2005, (1): 23-25.
- [28]. 郑红娟, 张爱民. PA6/SEBS(SEBS-g-MAH)/CaCl₂ 共混体系的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2004(4): 122-126.
- [29]. 周涛, 张爱民. 马来酸酐接枝 SEBS 对尼龙 6/SEBS 共混物聚集态结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, (1): 112-116.
- [30]. 成熙, 蒋遥明, 郭艳等. 界面相互作用对尼龙 6/SEBS 共混体系流变性行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, (3): 156-159.
- [31]. 汪晓东, 张强. 马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物增韧聚苯醚体的韧性、压微相态的流变性能[J]. 高等学校化学学报, 2001, (2): 739-743.
- [32]. 汪晓东, 张强. 聚苯醚与 SEBS 及 SEBS-g-MAH 共聚物的压微相态和流变性能[J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2001, (1): 22-25.
- [33]. 沈重, 张焱, 谢静薇等. SEBS 的氯甲基化及羟甲基化[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(5): 827-829.
- [34]. Campbell M, Sharp D A, Hawison M T, et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography[J]. Nature, 2000, (4): 53-56.
- [35]. 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

- [36]. Philp D, Stoddart J. Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems[J]. *Angew.Chem. Int.Ed*,1996, 35: 1155-1196.
- [37]. Huang J Y, Dahagren D A, Hemminger J C. Photopatterning of Self-assembled Alkalinethiolate Monolayers on Gold a Simple Monolayer Photoresist Utilizing Aqueous Chemistry[J]. *Langmuir*, 1994(10): 626-628.
- [38]. Chen X D, Wang Z, Zheng F L, et al. Roles of Anatase and Rutile TiO₂ Nanoparticles in Photooxidation of Polyurethane[J]. *Polymer Testing*, 2007, 26: 202-208.
- [39]. 钱逢麟, 竺玉书. 涂料助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [40]. 陈文梅. 功能材料[J]. 2001, 32(1): 145-148.
- [41]. 张一兵, 李小花. TiO₂ 纳米材料的水热法制备表征及其光催化的研究进展[J]. 上饶师范学院学报, 2007, 27(6): 35-39.
- [42]. Cerrina F. X-ray Imaging: Applications to Patterning and Lithography[J]. *Phys. D: Appl.Phys*, 2000(33): 103-116.
- [43]. Albrecht T T, Schotter J, Kastle G A, et al. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates[J]. *Science*, 2000, (290): 2126-2129.
- [44]. Zhang L, Eisenberg F. Multiple Morphologies of “Crew-Cut” Aggregates of Polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) Block Copolymers[J]. *Science*, 1995, 268: 1728-1730.
- [45]. Discher B M, Won Y Y, Ege D S. polymersomes: Tough Vesicles Made from Diblock Copolymers[J]. *Science*, 1999, 284: 1143-1146.
- [46]. Alexandridis P, Lindman B E. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-assembly and Applications*[J]. Elsevier: Amsterdam, 2000.
- [47]. Ilhan F, Galow T H, Gray M. Giant Vesicle Formation through Self-Assembly of Complementary Random Copolymers[J]. *J.Am.Chem.Soc*, 2000, 122: 5895-5896.
- [48]. Zhang W C, Shi L Q, Guo L C, et al. Comicellization of Poly(ethylene glycol)-*b*-poly(acrylic acid) and Poly(4-vinylpyridine) in Ethanol[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 899-903.
- [49]. Brannan A K, Bates F S. ABCA Tetrablock Copolymer Vesicles[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 8816-8819.
- [50]. Vriezema D M, Hoogboom J, Velonia K. Vesicles and Polymerized Vesicles from Thiophene-Containing Rod-Coil Block Copolymers[J]. *Angew.Chem. Int. Ed*, 2003, 42: 772-776.
- [51]. Kim B J, Chiu J J, Yi G R. Nanoparticle Induced Phase Transitions in Diblock Copolymer Films[J]. *Adv.Mater*, 2005, 17: 2618-2622.
- [52]. 顾辉, 张志谦, 魏月贞. 聚丙烯粉料固相光接枝马来酸酐的研究[J]. 高分子学报, 1998,

- (5): 603-607.
- [53]. 张广平, 张翼, 戴干策. 聚丙烯连续固相接枝马来酸酐[J]. 塑料工业, 2002, 30(2): 17-19.
- [54]. 赵兴顺, 张军华, 郑朝晖等. 溶液法马来酸酐接枝氯化聚丙烯的研究[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(1): 77-80.
- [55]. 张玉峰, 郭宝华, 张建民. 马来酸酐接枝聚丙烯的固相合成以及酸酐含量的测定[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2001, 41(10): 5-8.
- [56]. 马向东, 刘大壮, 孙培勤. 氯化聚丙烯接枝马来酸酐的合成研究[J]. 涂料工业, 2007, 37(7): 29-31.
- [57]. 谈晓宏, 曾繁涤, 陈玉光. 马来酸酐改性氯化聚乙烯的合成及粘接性能研究[J]. 中国胶粘剂, 1999, 8(6): 5-8.
- [58]. 陈淼灿, 刘涛, 赵玲等. 非水滴定和傅立叶红外光谱在聚丙烯马来酸酐接枝物表征中的应用[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(2): 334-339.
- [59]. 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都: 四川大学出版社, 1989.
- [60]. Roover B, Sclavons M, Carlier V, et al. Molecular Characterization of Maleic Anhydride Functionalized Polypropylene [J]. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1995, 33 (5) : 829-842.
- [61]. 魏无际, 李乔钧, 刘国智. 聚丙烯熔融接枝马来酸酐的研究[J]. 现代塑料加工应用, 1995, 7(7): 9-12.
- [62]. 袁锦瑶, 高峰, 周正亚等. 聚丙烯接枝马来酸酐的测定[J]. 中国塑料, 1999, 9(3): 56-59.
- [63]. 杨启彪, 杨自善. 氯化聚乙烯双亲性接枝聚合物的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, (2): 30-33.
- [64]. 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [65]. Sclavons M, Franquinet P, Carlier V, et al. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and vis-cosimetric titrations and FTIR spectroscopy [J]. Polym, 2000, 41(6): 1989 - 1999.
- [66]. 孙谨, 吴莲宝. 非水滴定(上) [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [67]. Shankar R, Krishnan A K, Ghosh T K, et al. Triblock copolymer organogels as high-performance dielectric elastomers[J]. Macromolecules, 2008, 41(16): 6100-6109.
- [68]. Lipert R J, Shinar R, Vaidya B, et al. Thin films of block copolymer blends for enhanced performance of acoustic wave-based chemical sensors[J]. Anal. Chem, 2002, 74(24): 6383-6391.
- [69]. Ranade S V, Richard R E, Helmus M N, et al. Styrenic block copolymers for biomaterial and drug delivery applications[J]. Acta Biomaterialia, 2005, 1(1): 137-144.

- [70]. Trimbach D, Feldman K, Spencer N D, et al. Block Copolymer Thermoplastic Elastomers for Microcontact Printing[J]. *Langmuir*, 2003, 19(26): 10957–10961.
- [71]. Ren J, Silva A S, Krishnamoorti R. Linear viscoelasticity of disordered polystyrene–polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(10): 3739–3746.
- [72]. Krishnamoorti R, Silva A S, Mitchell C A, et al. Effect of silicate layer anisotropy on cylindrical and spherical microdomain ordering in block copolymer nanocomposites[J]. *J Chem Phys*, 2001, 115(15): 7175–7186.
- [73]. Laurer J H, Bukovnik R, Spontak R J. Morphological Characteristics of SEBS Thermoplastic Elastomer Gels[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(17): 5760–5762.
- [74]. Silva A S, Mitchell C A, Tse M F, et al. Templating of cylindrical and spherical block copolymer microdomains by layered silicates[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(15): 7166–7174.
- [75]. Lee J Y, Park M S, Yang H C, et al. Alignment and orientational proliferation of HEX cylinders in a polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene copolymer in the presence of clay[J]. *Polymer*, 2003, 44(5): 1705–1710.
- [76]. Mischenko N, Reynders K, Mortensen K, et al. Structural Studies of Thermoplastic Triblock Copolymer Gels[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(8): 2345–2347.
- [77]. Dijk M A, Berg R. Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(20): 6773–6778.
- [78]. Heck B, Arends P, Ganter M, et al. SAXS and TEM Studies on Poly(styrene)-*block*-poly(ethene-*co*-but-1-ene)-*block*-poly(styrene) in Bulk and at Various Interfaces[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(16): 4559–4566.
- [79]. Park C, Yoon J, Thomas E L. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns[J]. *Polymer*, 2003, 44(22): 6725–6760.
- [80]. Ha Y H, Kwon Y, Breiner T, et al. An Orientationally Ordered Hierarchical Exfoliated Clay–Block Copolymer Nanocomposite[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(12): 5170–5179.
- [81]. Hasegawa N, Usuki A. Arranged microdomain structure induced by clay silicate layers in block copolymer-clay nanocomposites[J]. *Polymer Bulletin*, 2003, 51(1): 77–83.
- [82]. Lim S T, Lee C H, Kwon Y K, et al. Polystyrene-*b*-Poly(Ethylene-*r*-butylene)-*b*-Polystyrene Triblock Copolymer/Organoclay Nanocomposites and Their Phase Characteristics[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2004, 43(3): 577–589.
- [83]. Lee K M, Han C D. Linear dynamic viscoelastic properties of functionalized block

- copolymer/organoclay nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(3): 804-815.
- [84]. Choi S, Lee K M, Han C D. Effects of triblock copolymer architecture and the degree of functionalization on the organoclay dispersion and rheology of nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(20): 7649-7662.
- [85]. Ganguly A, DeSarkar M, Bhowmick A K. Thermoplastic elastomeric nanocomposites from poly[styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene] triblock copolymer and clay[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(3): 2040-2052..
- [86]. Ganguly A, DeSarkar M, Bhowmick A K. Morphological mapping and analysis of poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] and its clay nanocomposites by atomic force microscopy[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, 45(1): 52-66.
- [87]. Yang T I, Kofinas P. Dielectric properties of polymer nanoparticle composites[J]. *Polymer*, 2007, 48(3): 791-798.
- [88]. Carthy D N M, Risse S, Katekomol P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42: 45-46.
- [89]. (a) Zhang Q M, Li H, Poh M, et al. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant[J]. *Nature*, 2002, 419: 284-287.
- (b) Wang J W, Shen Q D, Yang C Z, et al. High dielectric constant composite of P(VDF-TrFE) with grafted copper phthalocyanine oligomer[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(6): 2294-2298.
- [90]. (a) Li X, Lau K H, Kim D H, et al. High-Density Arrays of Titania Nanoparticles Using Monolayer Micellar Films of Diblock Copolymers as Templates[J]. *Langmuir*, 2005, 21(11): 5212-5217.
- [91]. (a) Kim D H, Kim S H, Lavery K, et al. Inorganic Nanodots from Thin Films of Block Copolymers[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(10): 1841-1844.
- (b) Cheng Y J, Gutmann J S. Morphology phase diagram of ultrathin anatase TiO₂ films templated by a single PS-*b*-PEO block copolymer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(14): 4658-4674.
- [92]. (a) Li X, Peng J, Kang J H, et al. One step route to the fabrication of arrays of TiO₂ nanobowls via complementary block copolymer templating and sol-gel process[J]. *Soft Matter*, 2008, 4: 515-521.
- (b) Li X, Yang H, Li C, et al. Effects of additives on the morphologies of thin titania films from self-assembly of a block copolymer[J]. *Polymer*, 2008, 49(5): 1376-1384.
- [93]. 廖绍华, 呼世斌, 冯贵颖. 高岭土超细分子筛复合光催化剂降解亚甲基蓝的研究[J]. *西北农业学报*, 2008, 17(1): 193-198.

- [94]. 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO₂ 光催化反应机理及动力学研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(3): 192-199.

致 谢

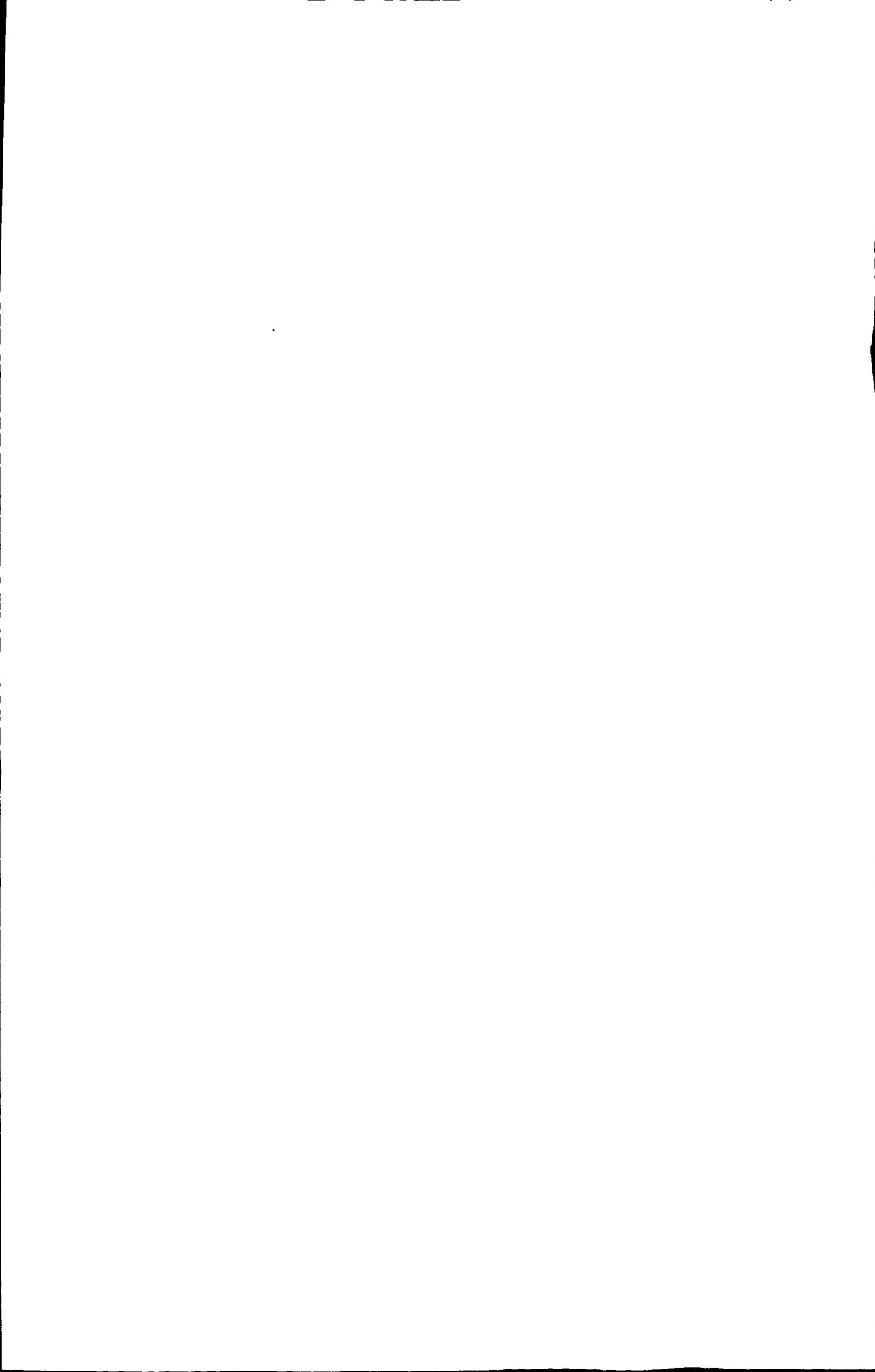
研究生阶段的学习马上就要结束了,回顾这三年来的生活、学习和科研工作,老师们、同学们、朋友们和亲人都给予了我许多无私的关怀与帮助,在论文完成之际,我对你们表示深深感谢和祝福!

首先,衷心的感谢我的导师李学教授。导师李学教授学识渊博、治学严谨、具有敏锐的洞察力和宽广的学术思路,在科研工作中给了我大量指导,帮助我分析实验数据,探讨实验方案,极大的拓展了我的科研思路;在生活上,李学教授淡薄名利、平易近人、和蔼可亲,为人真诚豁达,在我们心目中有着崇高的形象,是我们心目中的楷模;本论文就是在李学老师的悉心指导下完成的。在此,我再次对李学老师表示万分的感谢!

感谢基础化学实验中心卢燕老师以及邵芳同学、魏少杰同学在红外光谱测试上提供的帮助;感谢山东师范大学张晓凯老师在透射电镜测试上提供帮助;感谢材料学院王英姿老师在扫描电镜测试上提供帮助;感谢解竹柏老师在拉伸测试上提供帮助;感谢李辉老师、薄其兵老师、山东轻工业学院乔从德老师、山东大学李明俊同学在热分析测试上提供的帮助;感谢李昕同学、李加智同学在比表面积及孔径分析测试上提供帮助;感谢刘强同学在动态机械分析(DMA)测试上提供帮助。

感谢徐丽美师姐、杨辉师姐、付晓宁以及师弟刘军、高信康、刘楠,师妹宋莲莲、谢阳、郑倩、张鑫在实验课题和日常生活中对我的帮助;感谢研0802班的所有同学,你们是我工作和生活中无话不谈的朋友,是你们的鼓励和支持使我的研究生生活更加充实,在这里对你们表示深深的感谢。

感谢关心和支持我的家人,是你们的关爱和莫大的支持才使我安心于学业,顺利完成研究生阶段的学习和科研任务。最后,再次向所有给予我关心和帮助的老师、同学、朋友和家人表示感谢,祝愿你们身体健康,工作顺利!



附 录

一、在校期间发表的学术论文

- [1]. 郭焕旺, 李学. 酸碱滴定法测定马来酸酐接枝 SEBS 的酸酐含量[J]. 济南大学学报 (自然科学版), 2010, 24(S2): 20-22.
- [2]. Huanwang Guo, Xue Li. Preparation and Properties of Transparent SEBS/Titania Nanocomposite films via Functionalization of SEBS and Sol-Gel Process[J]. Polymers and Polymer Composites.(已接收)
- [3]. Xue Li, Hui Yang, Limei Xu, Xiaoning Fu, Huanwang Guo and Xiaokai Zhang. Janus Micelles Formation Induced by Protonation/Deprotonation of Poly(2-vinylpyridine)-*block*-poly(ethylene oxide) Diblock Copolymers. Macromolecular Chemistry and Physics 2010, 211(3): 297-302.

二、在校期间参加的项目

- 1、利用嵌段共聚物为模板构筑不同形状的金属或半导体纳米结构及其图案 (国家自然科学基金, 合同号 20674030)
- 2、利用嵌段共聚物为模板构筑不同形状的半导体纳米结构 (省自然科学基金, 合同号 Y2006B02)
- 3、利用嵌段共聚物为模板构筑不同形状的纳米结构 (济南大学博士基金)
- 4、利用嵌段共聚物自组装制备高催化活性的不对称金属-金属氧化物纳米粒子 (省自然科学基金, 项目编号 ZR2010BM009)
- 5、医用级抗辐射灭菌 PC 材料的研发

三、在校期间获奖情况

2008-2009 学年: 荣获济南大学研究生二等优秀奖学金, 被评为“校三好研究生”, “济南大学优秀团员”;

2009-2010 学年: 济南大学研究生三等优秀奖学金, 被评为“校优秀研究生干部”, “济南大学优秀团员”, 09 年暑假“三下乡”社会实践中被评为校级“优秀學生”。

