

纳米 SiO₂ 粒子表面官能团对尼龙 6 原位聚合的影响*

李莹 于建**、郭朝霞

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘 要 研究了无机纳米粒子表面反应性官能团对尼龙 6/纳米 SiO₂ 原位聚合的影响. 红外光谱和热重分析结果证实了无论对 SiO₂ 进行表面处理与否, 在原位聚合过程中其表面均能形成一定量的接枝聚合物. 随表面反应性官能团数目的增加, SiO₂ 的表面接枝率呈上升趋势. 与纯的尼龙 6 相比, 带有不同反应性官能团的纳米 SiO₂ 的加入使复合产物的分子量呈下降的趋势. 对应于复合体系中可能发生的反应, 提出了几种可能的表面接枝的链接方式. 力学性能测试结果显示经表面处理的 SiO₂ 的加入能同时提高复合物的强度和韧性, 而加入未处理的 SiO₂ 时, 材料强度可得到提高, 但韧性明显降低, 表明由偶联剂处理引入的柔性界面层的存在对于复合材料的力学性能有重要的影响.

关键词 尼龙 6, 纳米 SiO₂, 原位聚合

目前, 聚合物基有机/无机纳米复合材料主要是通过溶胶-凝胶法、插层法、共混法和原位聚合法等进行制备^[1~7]. 其中, 原位聚合法是指首先使纳米尺度的无机填料在单体中均匀分散, 然后用完全类似于本体聚合的方法进行聚合反应, 从而得到纳米复合材料. 通过这一方法, 无机粒子能够比较均一地分散于聚合物基体中, 且所得的复合材料具有良好的加工性. 在以往的研究中, 人们在聚合物/蒙脱土的原位聚合方面进行了大量的工作. 而作为无机纳米粒子, SiO₂ 在国外早已实现了工业化生产(如溶胶态白炭黑); 但直至 20 世纪 80 年代以后, 人们才从纳米粒子的角度对其进行再认识, 我国也从 90 年代起进入工业化生产纳米 SiO₂ 的时代. 可以确信, 随着纳米 SiO₂ 制备技术的发展和生产规模的扩大, 以其为基础的纳米复合材料将有广阔的发展前景. 目前, 有关尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合材料的研究仅有少量的报道出现, 如欧玉春等^[8,9]曾通过原位聚合法制得了尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合材料, 其中 SiO₂ 粒子表面经氨基丁酸处理后加入到聚合体系中, 结果表明对于未经表面改性的复合体系, 其机械性能如冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率均随 SiO₂ 添加量的增大而逐渐下降; 而对于表面改性的体系, 以上性能有一定的提高并在 SiO₂ 含量为 5wt% 时达到最大值. Reynaud 等^[10]也采用原位聚合法研究了以尼龙 6

为基体, 纳米 SiO₂ 为分散相的复合材料, 发现在复合体系中纳米 SiO₂ 粒子的存在对于结晶相没有明显的影响, 而粒子的尺寸大小影响复合材料的弹性、塑性和断裂行为.

对于尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合体系, 上述的文献研究仅是确证了原位聚合法应用于制备聚合物基有机/无机纳米复合材料的可行性, 而通过硅烷偶联剂处理在纳米粒子的表面引入不同的反应性官能团, 以及探讨 SiO₂ 纳米粒子的加入对于聚合反应的影响鲜见有研究报道. 本文中采用两种常见的硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行表面处理, 探讨了无机纳米粒子表面反应性官能团的引入对尼龙 6/SiO₂ 原位聚合的影响, 并对复合体系中的界面形成、聚合反应过程和材料性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺, 化学纯, 北京化学试剂公司生产; 氨基己酸, 化学纯, 中国预防医学科学院生产. 纳米 SiO₂, 浙江舟山明日纳米材料有限公司生产, MN1P 型, 为非晶白色粉末, 比表面积 (640 ± 50) m²/g, 粒径 (10 ± 5) nm. 表面处理剂为 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APS) 和 γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (GPS), 南京曙光化工总厂生产.

* 2002-05-22 收稿, 2002-10-23 修稿; ** 通讯联系人

1.2 样品制备

将纳米 SiO_2 于 100°C 真空干燥 10 h 后,用 APS 和 GPS 等偶联剂采用干法对其进行了表面处理,然后直接使用.在下文中若无特别说明,所用的偶联剂用量均为 SiO_2 重量的 3%. 尼龙 6/纳米 SiO_2 的原位聚合过程采用单体己内酰胺在引发剂氨基己酸作用下于常压进行,在高纯 N_2 保护下,控制体系温度由室温逐渐上升,至单体融化后加入一定量的纳米 SiO_2 ,升温至 220°C 时恒定在该温度下预缩聚 1 h,然后升温至 260°C ,恒温反应 4 h. 纯尼龙 6 的聚合亦在同样的条件下进行.

1.3 样品分析及测试

1.3.1 气相裂解色谱分析(PGC) 采用索氏提取器,将经硅烷偶联剂 APS 和 GPS 处理的 SiO_2 用甲苯抽提 12 h,之后进行干燥,进行高温气相裂解色谱分析.所用气相色谱仪为 Shimadzu GC-7A 型(裂解器 Shimadzu PYR-2A),分析时柱温 $50 \sim 220^\circ\text{C}$,升温速率 8 K/min ,汽化室 250°C ,炉温 600°C .载气为 N_2 ,流速 50 mL/min .

1.3.2 红外光谱分析(FT-IR) 首先对聚合后所得的复合产物进行离心分离.将 0.8 g 复合物样品放入试管中,加入 10 mL 甲酸.在溶解过程中进行超声波震荡,然后进行离心分离.用干净的滴管吸出上层液体,再次加入纯溶剂,震荡、溶解后离心.如此反复操作多次至 FT-IR 检测证明其上层液中完全不含高聚物为止.之后将分离出的 SiO_2 用甲醇洗涤并充分干燥,用 KBr 压片法进行 FT-IR 分析.所用仪器型号为 Nicolet 560.

1.3.3 热重分析(TGA) 采用 TA 2050 型热重分析仪,升温速度 10 K/min ,于 N_2 气氛中测定上述离心分离出的 SiO_2 及原料 SiO_2 的重量变化.由下式计算二氧化硅的表面接枝率:

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{\text{接枝的聚合物重量}(\text{g})}{\text{二氧化硅的重量}(\text{g})} \times 100$$

1.3.4 端基滴定 聚合产物经机械粉碎后,于 90°C 水煮处理 1 h,以除去其中未反应的单体和低聚物.之后于 100°C 进行真空干燥.准确称取 0.3 g 左右的样品,加入 25 mL 苯酚/甲醇(体积比 1/1)溶剂.用 0.01 mol/L 的盐酸进行滴定,采用酚兰指示剂.由下式计算产物的氨基含量:

$$X = \frac{(A - B)n}{W} \times 10^{-3}$$

其中, X 为氨基含量($\text{mol}/10^6 \text{ g}$); A 为滴定样品所消耗的盐酸量(mL); B 为溶剂空白值(mL); n 为

盐酸浓度(mol/L); W 为样品重量(g).

1.3.5 力学性能测试 将水煮处理后的样品充分干燥后注射成标准样条.样条在真空状态、 90°C 条件下放置 72 h 后,于 23°C 进行干态的拉伸、弯曲和 Izod 缺口冲击强度测试.此外,对部分试样在 65% R.H.(相对湿度)的条件下保湿处理 48 h 后进行了相同测定.其中,所用电子拉伸机型号为高铁 TS-2000,拉伸速度为 50 mm/min ;弯曲测试速度 20 mm/min ,定挠度 3.2 mm .冲击实验采用 UJ-40 型悬臂梁冲击实验机,河北承德实验机厂生产.

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 表面的官能团转换

SiO_2 纳米粒子表面存在着大量的羟基,这些羟基有着较强的反应活性,这为其进行直接复合或表面官能团转换提供了可能性.在有关 SiO_2 粒子表面处理的文献报道中,大多采用硅烷偶联剂来引入可与有机基体进行反应的官能团,典型的有乙烯基、甲基丙烯酰基、环氧基、巯基、氨基等^[11-14].在本研究中,采用 APS 和 GPS 两种常见的硅烷偶联剂,对 SiO_2 粒子进行有机化处理,以在其表面引入氨基和环氧基等反应性官能团.通过对 SiO_2 的表面硅烷处理和直接使用,将为本研究提供具有 3 种不同官能团的纳米 SiO_2 粒子,即 Silica-OH, Silica- NH_2 和 Silica-epoxy.

为了考察干法处理对官能团转换的有效性和偶联后 SiO_2 表面上硅烷的稳定性,图 1 中以 APS 为例,将原料 SiO_2 、偶联剂 APS 以及经过 APS 处理并用甲苯抽提、干燥后的 SiO_2 样品在 600°C 的 PGC 图进行对比,结果表明纯的 SiO_2 在该温度下基本上不发生明显的变化,而 APS 在同样的条件下则产生显著的裂解,其中裂解主峰出现在约 2.70 min 处;对于经处理并抽提后的 SiO_2 样品,在测试条件下也出现明显的裂解,且在约 2.65 min 出现裂解主峰.这一结果明确地证实了纳米粒子表面偶联反应的发生,表明 APS 等硅烷可以牢固地键接在 SiO_2 表面上.通过硅烷偶联剂的作用, SiO_2 表面的羟基被部分转化为氨基和环氧基,且在其表面引入了一定长度的有机分子链结构,实现了表面的官能团转换.

2.2 SiO_2 表面的接枝反应

图 2 为原料 SiO_2 及从复合产物中反复溶解、

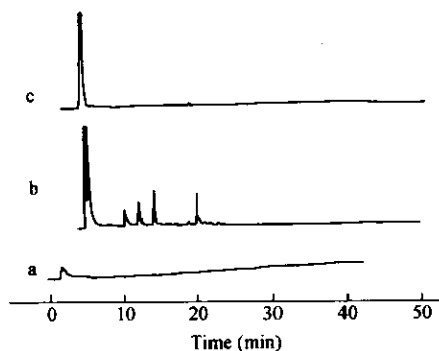


Fig. 1 PGC spectra of (a) nano-SiO₂, (b) APS and (c) nano-SiO₂ modified with 5% APS

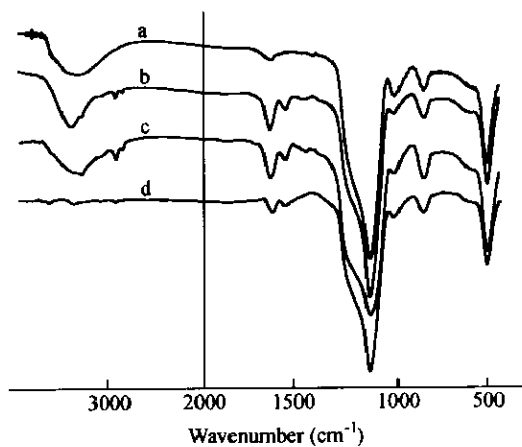


Fig. 2 FT-IR spectra of silicas
a) Raw material (as received); b) Separated from nylon 6/nano-SiO₂ composite (SiO₂ was premodified with APS); c) Separated from nylon 6/ nano-SiO₂ composite (SiO₂ was premodified with GPS); d) Separated from nylon 6/ nano-SiO₂ composite (SiO₂ was unmodified)

离心提取出的 SiO₂ 的红外谱图.其中,对于 b、c、d 样品,复合体系中 SiO₂ 的添加量均为 4.3wt%.从图中可以看出,与原料 SiO₂ 相比,经离心分离出的 b、c 和 d 3 种 SiO₂ 样品的谱图上均有和聚酰胺有关的新的特征峰出现,1630 ~ 1640 cm⁻¹ (酰胺 I 带),对应于酰胺键中 C=O 的伸缩振动;1550 ~ 1560 cm⁻¹ (酰胺 II 带),对应于 N—H 的弯曲振动吸收.同时,3316 cm⁻¹ 对应 N—H 伸缩振动,而 2950 cm⁻¹、2875cm⁻¹ 处的小峰对应于 C—H 的振动.由于在分离过程中复合产物已经用甲酸充分洗涤,因此可以认为这部分聚酰胺链是作为接枝物通过化学键合作用在 SiO₂ 表面上的.这一结果表明,无论 SiO₂ 经偶联剂处理与否,其表面的官

能团在聚合过程中均发生了反应,接枝上一部分聚酰胺分子链.对应于 b、c 和 d 3 种 SiO₂ 样品,热重分析的结果表明其表面接枝率均在 15% 左右 (如表 1 中所示).

Table 1 The grafting of silicas isolated from nylon 6/nano-SiO₂ composites

Serial number	Grafting (%)
b	16.1
c	14.5
d	13.1

* Herein the serial numbers are in accordance with Fig.2.

由于纳米 SiO₂ 具有比表面大、表面原子数多、表面能高、表面严重配位不足的特点,如果依照偶联剂作用的单分子层理论^[15],应比微粒子复合体系加入多达几个数量级的偶联剂进行表面处理.可以预测,如果在纳米 SiO₂ 表面引入更多的反应性官能团,其表面接枝量应有进一步的增加.为了确证这一点,本研究在固定 SiO₂ 加入量为 4.3wt% 的条件下,以 APS 和 GPS 为例研究了预处理过程偶联剂用量的变化对复合体系中 SiO₂ 表面接枝的影响,表 2 所示结果表明随偶联剂用量的增加 SiO₂ 的表面接枝率呈上升的趋势.

Table 2 The grafting of silicas isolated from the composites with different amount of silane used in the pretreatment

Types of silane coupling agents	Silane used (g/100g SiO ₂)	Grafting (%)
—	0	13.1
APS	3	16.1
APS	5	22.4
APS	15	28.1
APS	25	27.6
GPS	3	14.5
GPS	15	23.6

2.3 聚合体系端氨基含量的变化以及纳米 SiO₂ 表面的链接方式

采用端基滴定法,对聚合物体系的一NH₂ 含量变化进行考察,以此间接推测带有不同的表面官能团的纳米 SiO₂ 的加入对体系聚合物分子量的影响.从表 3 可以看出,在所研究的 3 个复合体系中,随体系中 SiO₂ 含量的增加 (相当于表面官能团含量的增加),复合产物的端氨基含量均呈上升的趋势.对于单体己内酰胺在氨基己酸催化作用下的聚合过程而言,由于体系中可以发生反应的官能团是等当量的,因此末端基—NH₂ 含量的增高,也就意

味着体系中聚合产物分子量的降低。

与未经处理的二氧化硅($\text{SiO}_2\text{—OH}$)相比, SiO_2 表面活性官能团氨基和环氧基的引入似乎对聚合过程的端氨基含量影响更为显著.但考虑到具有不同官能团的 SiO_2 和尼龙 6 基体间的反应会引起两种端基— NH_2 和— COOH 比例的变化,上述结果便不难理解.例如,对于加入($\text{SiO}_2\text{—NH}_2$)的情况,复合物的氨基含量由硅烷偶联剂处理和尼龙 6 两部分的贡献所组成,这些氨基可以和聚酰胺的端羧基反应,并且还会引起分子链中酰胺基团的胺解,而这些反应最终都将导致体系氨基含量的升高.对于 SiO_2 表面带有环氧基的体系,原则上其与— NH_2 和— COOH 都可发生反应,但环氧基与氨基通常具有更大的反应活性^[16,17],另外,还存在着环氧基与尼龙 6 大分子的亚胺基反应生成接枝聚合物的可能性.根据文献报道,这些反应通常在 $190\sim 230^\circ\text{C}$ 这一温度范围发生.显然,对于偶联剂处理所引入的环氧基,在原位聚合过程中($220\sim 260^\circ\text{C}$)发生上述反应的条件是完全有可能的.如果单纯考虑这些反应,体系中氨基含量应该呈现下降趋势,然而因环氧基开环后生成的一OH 基具有较大的活性,可以和聚酰胺的端羧基反应,或与聚合物中酰胺基发生醇解反应,而这些反应最终都将使体系中— NH_2 含量增加。

此外,从表 1~3 所示的未处理 SiO_2 体系的接枝率和端氨基含量数据可以发现,含未处理 SiO_2 (Silica-OH) 的复合体系与在偶联剂用量为

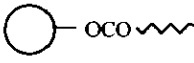
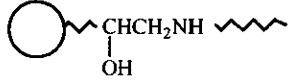
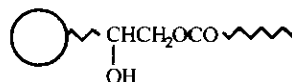
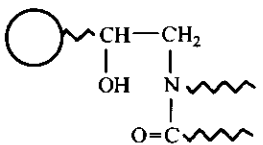
3% 的条件下,含 Silica- NH_2 和 Silica-epoxy 体系中二氧化硅的表面接枝率差别不大.表 3 中随未处理 SiO_2 含量的增加,体系中聚合产物的端氨基含量在某种程度上趋向饱和.考虑到对于未处理纳米 SiO_2 而言,其表面的一OH 含量远远大于硅烷偶联剂处理所消耗的一OH 量,应有更高的表面接枝率和端氨基含量,但在表 3 中却没有反映出来.因此,以上事实说明纳米 SiO_2 表面上的羟基只能部分参与反应,而生成一定量的表面接枝物。

Table 3 Amino content of pure nylon 6 and nylon6/nano- SiO_2 composites

Composite system	SiO ₂ content (%)						
	0.0	0.9	2.6	4.3	5.9	8.2	11.9
Nylon 6/silica- NH_2	22.7	23.3	27.1	34.9	30.07	33.9	47.3
Nylon 6/silica-epoxy	22.7	23.8	24.7	26.6	32.3	35.3	42.2
Nylon 6/silica-OH	22.7	23.4	26.0	26.9	34.5	31.1	30.0

综上所述,对于带有不同反应性官能团的 SiO_2 而言,尽管其在己内酰胺的聚合体系中的反应有多种可能性,但其表面对聚酰胺高分子链的键接方式则只能有以下 5 种,如表 4 中所示.其中,表面具有一OH 和— NH_2 官能团的 SiO_2 主要通过酯键或酰胺键形成单分子链键接,而具有环氧官能团的 SiO_2 则主要通过 C—C 键形成多分子链键接.当然,偶联化处理尽管引入了一定量的氨基或环氧基,但 SiO_2 表面仍存在着大量的一OH 基团,因此在环氧基导入的情况下也不能排除生成单分子链键接的可能性。

Table 4 Characteristics of the possible bonding modes of the surface grafting of silicas

Surface functional groups	Bonding mode	Characteristics
—OH		Bonded via single molecular chain
—NH ₂		Bonded via single molecular chain
		Bonded via multi-molecular chains
		
		

2.4 复合材料的机械性能

由于本研究中所采用的 SiO₂ 粒径较小(≤15 nm),总体上可通过原位聚合在基体中得到较好的分散,但其中部分也形成了不均一的团聚体,团聚体的分散尺度基本在 100 nm 以下.该特征和 Reynaud 等^[10]的研究结果是一致的.此外,尽管我们的研究结果表明纳米 SiO₂ 的加入对复合体系的结晶性能影响较小,并使尼龙基体的分子量在某种程度上降低,但在本研究条件下, SiO₂ 的表面处理及表面接枝反应的发生对于两相界面的形成和界面相互作用具有重要的影响,从而直接关系到复合产物的机械性能.

如表 5 所示,在纳米 SiO₂ 用量为 4.3wt% 的情况下,对于加入经偶联剂处理的 SiO₂ 的复合材料样品,无论是在干态还是湿态条件下,复合物的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度等较纯尼龙 6 均有明显提高,意味着与单一聚合物相比,复合材料的强度和韧性可以同时得到改善.同时,带有表面氨基和环氧基的 SiO₂ 参与尼龙 6 原位聚合后,两者的力学性能差别不大.而加入未处理的 SiO₂ 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量均较纯尼龙 6 有所提高,但断裂伸长率和冲击强度明显下降.

Table 5 Mechanical properties of pure nylon 6 and nylon 6/nano-SiO₂ composites

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Impact strength (J/m)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)
Nylon 6	71.9(56.6)	172(265)	33.9(50.9)	84.6(71.5)	2153(1875)
Nylon 6/silica-NH ₂	85.2(67.4)	182(304)	48.6(64.7)	100.5(85.2)	2565(2219)
Nylon 6/silica-epoxy	87.8	143	44.0	108.1	2734
Nylon 6/silica-OH	82.8	63	17.6	90.2	2392

The silane used in the composite systems was 5 g/100 g SiO₂. The data in the bracket were measured on samples preconditioned to R.H.65% for 48 h.

对于经硅烷偶联剂 APS 和 GPS 处理的 SiO₂,上述 FT-IR 结果证实了其末端的氨基和环氧基能参与原位聚合反应生成接枝聚合物,从而与尼龙 6 基体间具有较强的界面粘着.此外,由于硅烷偶联剂的处理在纳米 SiO₂ 表面形成了具有 3~4 个 CH₂ 厚度的柔性界面层,从而在受力时可以促进 SiO₂ 表面附近聚合物基体的屈服和塑性变形,导致断裂伸长率和冲击强度的提高.但在加入未经

任何处理的 SiO₂ 时,虽然二氧化硅表面可以形成一定量的接枝聚合物,能与尼龙 6 基体间形成较强的界面粘着,但在相界面间没有柔性层存在,因此其与通常的刚性粒子增韧的情况相同,即在提高基体强度的同时,导致韧性的损失.由此可见,对于尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合体系而言,在满足有较强的界面粘着条件下,柔性界面层的存在对材料的力学性能的影响是十分重要的.

REFERENCES

1 Hajji P, David L, Gerard J F. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1999, 37(22): 3172 ~ 3187

2 Hsiue G H, Kuo W J, Huang Y P, Jeng R J. *Polymer*, 2000, 41: 2813 ~ 2825

3 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Polym Sci, Polym Chem*, 1993, 31: 983 ~ 986

4 Fornes T D, Yoon P J, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 2001, 42: 9929 ~ 9940

5 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O, Kaji K. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1994, 32: 625 ~ 630

6 Pan Y X(潘玉珣), Yu Z Z(于中振), Qu Y C(欧玉春), Feng Y P(冯宇鹏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (1): 42 ~ 47

7 Liu L M(刘立敏), Qia F(乔放), Zhu X G(朱晓光), Qi Z N(漆宗能), Chen G Q(陈国庆). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (3): 304 ~ 310

8 Yang F, Ou Y C, Yu Z Z. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 355 ~ 361

9 Ou Y C, Yang F, Yu Z Z. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1998, 36(5): 789 ~ 795

10 Reynaud E, Jouen T, Gauthier C, Vigier G, Varlet J. *Polymer*, 2001, 42: 8759 ~ 8768

11 Plueddemann E P. *Silane and Titanate Coupling Agents(硅烷和钛酸酯偶联剂)*. Translated by Liang Fasi(梁发思), Xie Shijie(谢世杰). Shanghai (上海): Science and Technology Literature Press(上海科学技术文献出版社), 1987. 35 ~ 40

12 Vrancken K C, Decoster L, Vandervoort P, Grobet P J, Vansant E F. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 170: 71 ~ 77

- 13 Kang S, Hong S I, Choe C R, Park M, Rim S, Kim J. *Polymer*, 2001, 42: 879 ~ 8837
- 14 Hayashi S, Takeuchi Y, Eguchi M, Iida T, Tsubokawa N. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1491 ~ 1497
- 15 Yamaguchi M, Nakamura Y, Iida T. *Polym Polym Compos*, 1998, 6(2): 85 ~ 88
- 16 Jha A, Bhowmick A K. *Rubber Chem Technol*, 1997, 70: 798 ~ 814
- 17 Huang C C, Chang F C. *Polymer*, 1997, 38(9): 2135 ~ 2141

THE INFLUENCE OF SURFACE FUNCTIONAL GROUPS OF NANO-SiO₂ ON NYLON 6 *in situ* POLYMERIZATION

LI Ying, YU Jian, GUO Zhaoxia

(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering,
School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The influence of different surface functional groups of nano-SiO₂ on nylon 6 *in situ* polymerization was investigated. FTIR and TGA measurements of silicas isolated from the composites showed that surface grafting was formed during polymerization of silica particles with or without silane pretreatment on the surface, and the percentage of grafting increased with increasing amount of surface functional groups. Compared with pure nylon 6, the presence of silicas with various functional groups resulted in a decreasing tendency of the average molecular weight of nylon 6 in the composites. According to the possibly occurred reactions in the composite systems several bonding styles of surface grafting were proposed. Mechanical tests revealed that the addition of silane treated silica improved the strength and toughness of the composite materials simultaneously, whereas the addition of untreated silica improved the strength at the sacrifice of toughness, indicating the importance of the flexible interlayers introduced by silane treatment.

Key words Nylon 6, Nano-SiO₂, *in situ* Polymerization