

超支化聚乙烯亚胺接枝二氧化硅的制备 及在聚丙烯改性中的应用*

黄寅峰 张明祖** 倪沛红

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏省先进功能高分子材料设计及应用重点实验室 苏州 215123)

摘 要 首先利用3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(简称GPS)作为偶联剂,对纳米 SiO_2 进行表面改性,获得表面含有环氧基的 SiO_2 纳米粒子(SiO_2 -GPS).利用这些环氧基与超支化聚乙烯亚胺(HPEI)分子中的氨基进行反应,得到 SiO_2 接枝超支化聚乙烯亚胺的纳米粒子(SiO_2 -GPS-g-HPEI).然后利用 SiO_2 -GPS-g-HPEI与聚丙烯(PP)和PP接枝的马来酸酐(PP-g-MAH)共混、模压,制备PP/ SiO_2 -GPS-g-HPEI/PP-g-MAH复合材料.红外光谱测试和热失重分析(TGA)测试结果表明, SiO_2 纳米粒子表面依次接枝了GPS和HPEI;扫描电子显微镜(SEM)的测试结果显示, SiO_2 -GPS-g-HPEI在聚丙烯基体中分散良好,其材料的冲击断裂为韧性断裂;复合材料共混时,扭矩的增加证明了共混物中分散相(SiO_2 -GPS-g-HPEI)与基体(PP/PP-g-MAH)界面之间存在一定的相互作用.少量 SiO_2 -GPS-g-HPEI加入PP/PP-g-MAH中,冲击强度可增加96.3%,拉伸强度也有较大的提高.

关键词 纳米材料, SiO_2 表面改性, PP改性, 力学性能

聚丙烯(PP)具有优良的拉伸强度、硬度、耐热性、耐化学腐蚀性能和电绝缘等性质,因而应用极其广泛,但是,聚丙烯也存在一些缺点,其中之一就是低温脆裂.传统的增韧方法是在PP中加入橡胶弹性体,但这样会导致材料的刚性和拉伸强度降低.利用无机纳米材料对聚合物进行改性,虽能提高强度,但由于无机/高分子材料的极性差异,易产生无机纳米粒子的团聚.如果对无机纳米粒子的表面进行改性,可以促使它们在聚合物基体中分散均匀、提高界面相互作用力,进而明显提高材料力学性能,克服弹性体增韧塑料带来的缺陷^[1, 2].

纳米二氧化硅(SiO_2)是一种无毒、无味、无污染的无机材料,可以改善聚合物材料的力学性能、热学性能、电学性能^[3, 4].由于纳米 SiO_2 表面存在不饱和的Si—O键以及羟基,因而具有较高的极性.当 SiO_2 纳米粒子加入到非极性聚合物材料中,二者极性相差较大,导致 SiO_2 纳米粒子聚集,并且界面结合力差,难以起到对聚合物材料的增强作用.因此,一些研究者发现,在 SiO_2 表面接枝有机物,可以改善粒子表面的极性和对聚合物材料的亲和性,少量的 SiO_2 改性物就可以大大提高

聚合物材料的力学性能^[5, 6].

Hsiang^[7]等报道,在纳米 SiO_2 粒子表面接枝3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MEMO),然后分别用离心液中的 SiO_2 粒子和沉淀物中的 SiO_2 粒子与1,6-己二醇二丙烯酸酯混合,获得固含量为20%的2种悬浮液.通过研究这两种悬浮物的流变性能的变化,提出偶联剂接枝的机理.Wang^[8]等研究在PP/PS中分别添加 SiO_2 纳米粒子或经聚甲基丙烯酸甲酯接枝改性的 SiO_2 纳米粒子,发现后者可显著提高PP/PS的冲击强度.

鉴于无机物/聚合物材料强度依赖于聚合物和无机物的界面结合力^[9~11],利用 SiO_2 纳米粒子表面改性的方法是将其表面连接有机基团或高分子链,降低 SiO_2 纳米粒子表面的极性.通常对 SiO_2 粒子表面改性采用偶联剂的方法,或偶联后进一步反应,键合其它有机分子或大分子.本文首先利用3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(简称GPS)作为偶联剂,对纳米 SiO_2 粒子进行表面改性,获得表面含有环氧基的 SiO_2 纳米粒子(SiO_2 -GPS)(见示意图1).利用这些环氧基与超支化聚乙烯亚胺(HPEI)分子中的氨基进行反应,得到 SiO_2 接枝超支化聚乙烯亚胺的纳米粒子(SiO_2 -

* 2011-05-17 收稿, 2011-06-15 修稿;江苏高校优势学科建设工程资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhangmingzu@suda.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11153

GPS-*g*-HPEI). 经改性后的 SiO_2 纳米粒子表面含有一 NH_2 和 —NH— , 当它们与聚丙烯和聚丙烯接枝的马来酸酐 (PP/PP-*g*-MAH) 共混时, 这些氨基将与 PP 链上的酸酐发生反应, 形成共价键, 这将极大地改善 PP 和 SiO_2 相界面结合力, 从而提高 PP 材料的性能 (见示意图 2).

1 实验部分

1.1 原料

纳米二氧化硅 (VK-30) (杭州万景新材料有限公司); 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPS) (分析级, 上海耀华化工厂); 超聚乙烯亚胺 (HPEI) (分析级, Sigma-Aldrich); 三氯甲烷、甲苯、无水乙醇等 (分析级, 上海凌峰化学试剂有限公司); PP (F401) (中国石化扬子石油化工有限公司); PP-*g*-MAH (bondyram1001, 苏州旭光聚合物有限公司).

1.2 SiO_2 纳米粒子改性及复合材料的制备

在装有搅拌器、 N_2 导气管和冷凝管的三口烧瓶中, 加入 200 mL 除水的甲苯^[12, 13] 和 15 g SiO_2 纳米粉末 (120℃ 下干燥预处理 12 h), 高速搅拌 30 min, 加入 15 g GPS, 通入 N_2 并低速搅拌使混合均匀 1 h, 加热至沸腾下回流, 充分搅拌, 反应 4 h 得到产物. 用甲苯和乙醇洗涤, 离心过滤, 在常温下真空烘干 24 h, 产物标记为 SiO_2 -GPS, 用于 PP/PP-*g*-MAH 体系的改性.

在装有搅拌器、 N_2 导气管和冷凝管三口烧瓶中, 加入 180 mL 三氯甲烷, 2 g HPEI (0.022 mol/L) 及 SiO_2 -GPS, 通入 N_2 并低速搅拌使混合均匀 1 h, 加热至 62℃ 下回流, 充分搅拌 24 h 后冷却到室温. 用乙醇洗涤、离心分离, 重复 3 次, 在 60℃ 下烘干得到白色粉末产物, 即改性 SiO_2 纳米粒子, 产物标记为 SiO_2 -GPS-*g*-HPEI, 用于 PP/PP-*g*-MAH 体系的改性.

分别将改性和未改性的 SiO_2 纳米粒子按不

同配比加入到 PP/PP-*g*-MAH 中, 在 Haake Rheomix600 OS 流变仪熔融共混. 共混温度为 180℃, 转子速率为 40 r/min, 共混时间为 15 min. 共混产物通过模压成型制成厚度为 1 mm 的标准样条, 模压温度为 200℃, 时间为 10 min. 所有试验中, PP-*g*-MAH: SiO_2 质量比均为 1:1.

1.3 主要设备及性能表征

傅立叶红外光谱仪为 Magna-IR550 (Nicolet, USA); 所有测试样品经溴化钾压片法制得.

热失重分析采用 Pyris-1DSC, (PE USA); 升温速率为 10 K/min, 氮气保护, 测试范围是 100 ~ 800℃, 在测试前每一个样品都在 100℃ 下处理 30 min.

扫描电子显微镜 (SEM) 采用 Quanta-200 测试; 测试样为冲击断裂面.

数显冲击仪为 B5113, 德国 Zwick/Roell 集团; 测试温度 25℃.

万能试样机为 Z020, 德国 Zwick/Roell 集团; 试验条件满足 GB527-83.

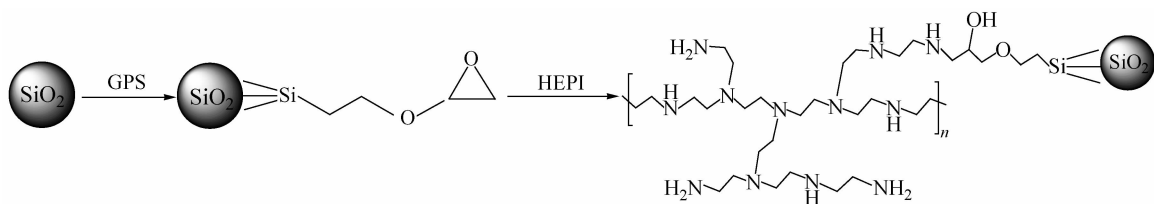
高分辨率透射电镜为 Tecnai G²20 (FEI, USA).

通过 Rheomix600 OS (Haake) 转矩流变仪测试, 获得转矩-温度曲线.

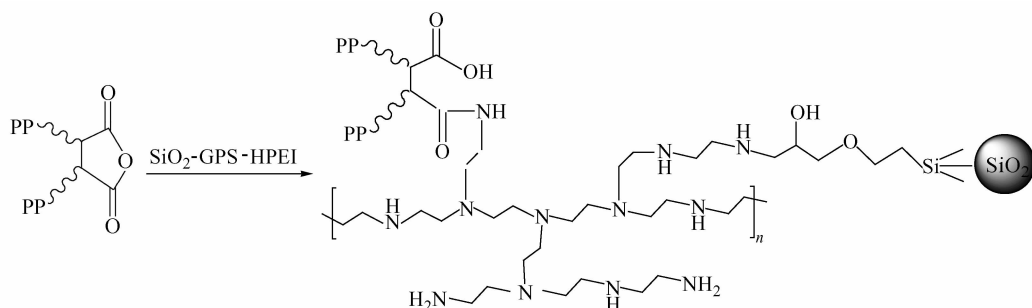
2 结果与讨论

2.1 原理

首先将偶联剂 GPS 接枝到 SiO_2 纳米粒子表面, 再对 GPS 中的环氧基团进行开环反应, 接枝 HPEI, 形成以 SiO_2 为核、HPEI/GPS 为壳的核壳结构的改性 SiO_2 纳米粒子 (SiO_2 -GPS-*g*-HPEI). HPEI 中的一 NH_2 —或 —NH— 基团在熔融共混中与 PP-*g*-MAH 的酸酐反应, SiO_2 纳米粒子表面包覆的 PP-*g*-MAH 链段将进一步降低 SiO_2 表面极性, 减少 SiO_2 纳米粒子在 PP 基体中团聚现象, 并且提高 SiO_2 与聚合物基体的亲和性.



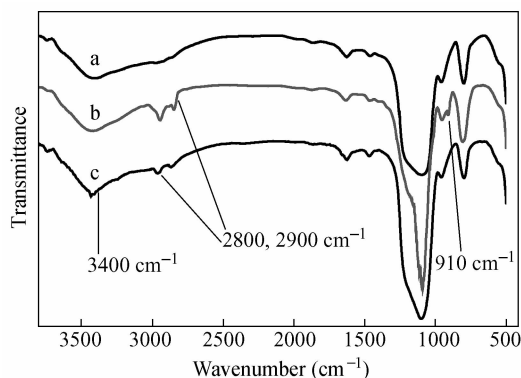
Scheme 1 The synthesis route of SiO_2 -GPS-*g*-HPEI nanoparticles



Scheme 2 Reaction of amine groups and maleic anhydride in the ternary blend

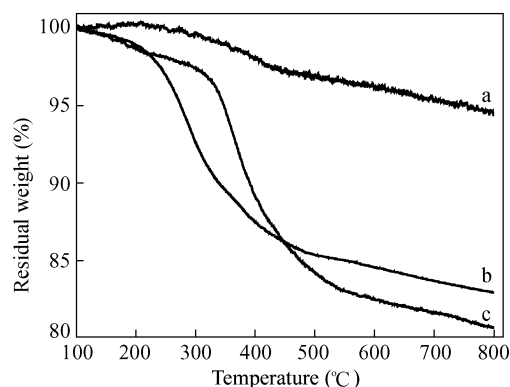
2.2 改性纳米 SiO_2 红外光谱分析

图 1(a~c) 所示为 SiO_2 , SiO_2 -GPS 和 SiO_2 -GPS-g-HPEI 的红外谱图. 谱线 a 是未经改性的 SiO_2 的红外谱图, 在 1100 和 801 cm^{-1} 处出现的吸收峰属于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰. 谱线 b 是与偶联剂 GPS 作用的 SiO_2 纳米粒子 (SiO_2 -GPS) 的红外光谱图. 2870 , 2930 cm^{-1} 的吸收峰为偶联剂 GPS 的 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动, 在 910 cm^{-1} 处出现的峰为环氧基的特征峰, 说明了 GPS 已经接枝到 SiO_2 纳米粒子表面上. 谱线 c 所示为经过 HPEI 接枝的 SiO_2 -GPS 纳米粒子 (SiO_2 -GPS-g-HPEI) 的红外光谱图. 910 cm^{-1} 的峰消失说明了环氧基已经反应, 3400 cm^{-1} 处出现的尖锐峰属于 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 证明 HPEI 接枝到 SiO_2 -GPS 纳米粒子的表面.

Fig. 1 FTIR spectra of nanoparticles for (a) SiO_2 , (b) SiO_2 -GPS and (c) SiO_2 -GPS-g-HPEI

2.3 SiO_2 热失重分析

图 2 表明, 在 800°C 未处理的 SiO_2 挥发份为 5.6% , SiO_2 -GPS 的挥发份为 17.2% , SiO_2 -GPS-g-HPEI 的挥发份为 19.5% . 可以认为, 未改性 SiO_2 的质量损失基本为 SiO_2 的表面结合水, SiO_2 -GPS 的接枝偶联剂的量为 11.6% , SiO_2 -GPS-g-HPEI 的接枝 HPEI 量为 2.3% . 图 2 曲线 b 所示, SiO_2 -

Fig. 2 TGA curves of nanoparticles for (a) SiO_2 , (b) SiO_2 -GPS and (c) SiO_2 -GPS-g-HPEI

GPS 在 300°C 时分解速率达到最大; 图 2 曲线 c 所示, SiO_2 -GPS-g-HPEI 在 420°C 时分解速率达到最大. 由此可以判断, SiO_2 -GPS-g-HPEI 在接枝 HPEI 时表面存在交联, 使热稳定性得到一定的提高.

2.4 改性前后的纳米 SiO_2 分散性比较

图 3(a)~3(c) 分别为纳米粒子 SiO_2 、 SiO_2 -GPS 和 SiO_2 -GPS-g-HPEI 分散在水相中制样, 通过透射电子显微镜 (TEM) 观察它们的形态. 可以看到, 图 3(a) 中未经任何改性的 SiO_2 纳米粒子呈明显的团聚状态, 且颗粒形状不规则; 图 3(b) 中, 经偶联剂改性的 SiO_2 纳米粒子 (SiO_2 -GPS), 颗粒增大, 说明 SiO_2 纳米粒子表面接枝了 GPS, 但仍然存在一定团聚. 图 3(c) 表明, 接枝超支化聚乙烯亚胺 (HPEI) 的 SiO_2 纳米粒子, 粒径明显增加, 分散性较好, 这是由于在改性 SiO_2 纳米粒子表面, HPEI 含有大量的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 基团, 具有一定的亲水性, 可以防止粒子团聚.

2.5 PP/PP-g-MAH/ SiO_2 熔融共混扭矩分析

利用转矩流变仪测得不同纳米粒子添加到 PP/PP-g-MAH 体系中的转矩-温度曲线, 如图 4 曲线 a~c 所示. 从图 4 曲线 a 可以看出, PP/PP-

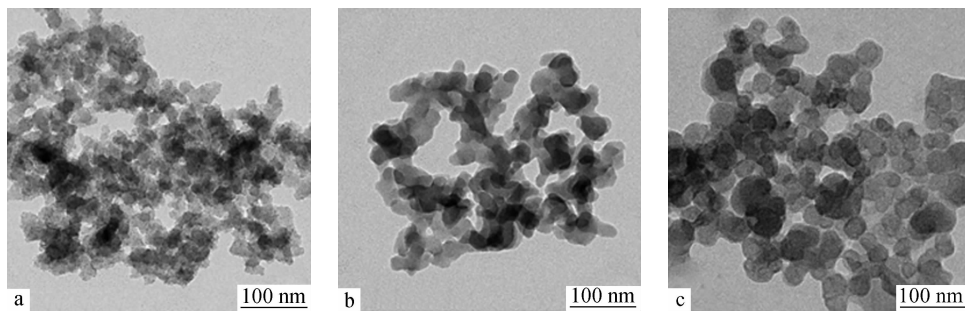


Fig. 3 TEM images of nanoparticles for (a) SiO_2 , (b) SiO_2 -GPS and (c) SiO_2 -GPS-g-HPEI

g -MAH/ SiO_2 -GPS- g -HPEI 体系的黏度明显大于其他体系,这是由于 HPEI 中的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 基团与 PP- g -MAH 的酸酐基团反应, SiO_2 纳米粒子表面接枝上 PP- g -MAH,从而使改性的 SiO_2 纳米粒子与 PP 基体分子间更易缠绕,限制基体高分子链段的运动,导致熔体黏度变大.比较图 4 曲线 b 和图 4 曲线 c, SiO_2 接上偶联剂 GPS 后,因 GPS 有机链段短,不易与 PP 链段缠绕,加上 SiO_2 -GPS 表面能降低,随着共混时间延长,在共混体系中分散更均匀, SiO_2 -GPS 纳米粒子类似于增塑剂的作用.因此,随着共混时间增加,该体系的黏度下降幅度大,表现出 SiO_2 -GPS 体系的熔化稳定时的黏度反而小于未改性 SiO_2 三元体系的黏度.

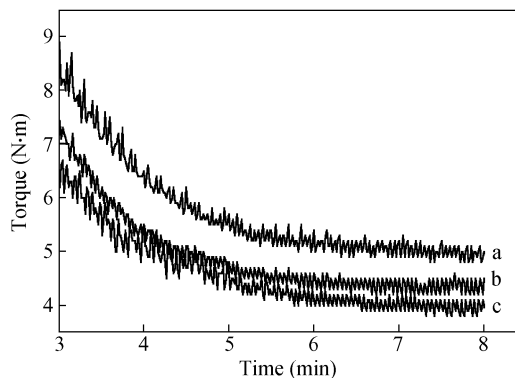


Fig. 4 Torque behavior of (a) 2% SiO_2 -GPS- g -HPEI, (b) 2% SiO_2 and (c) 2% SiO_2 -GPS

2.6 改性 SiO_2 加入量对 PP/PP- g -MAH/ SiO_2 三元复合体系力学性能的影响

图 5 描述了填充不同纳米 SiO_2 粒子对添加到单一的 PP 体系或 PP/PP- g -MAH 体系中对复合材料的拉伸强度的影响.纯 PP 的拉伸强度在 29.1 MPa;添加未接枝改性的 SiO_2 纳米粒子,其复合材料的拉伸强度没有明显增加;添加接枝 GPS 纳米 SiO_2 粒子的复合材料的拉伸强度有一定的增加,在添加量为 2% 时拉伸强度达到 34.8

MPa;当 PP/PP- g -MAH 体系添加 SiO_2 -GPS- g -HPEI 的纳米粒子后,复合材料的拉伸性能有了进一步的提高,在添加量为 2% 时,拉伸强度达到 38.0 MPa;在添加量为 3% 时,伸强度达到 39.8 MPa,拉伸强度上升了 36.8%.随着 SiO_2 含量进一步提高,因分散不好,拉伸强度下降.

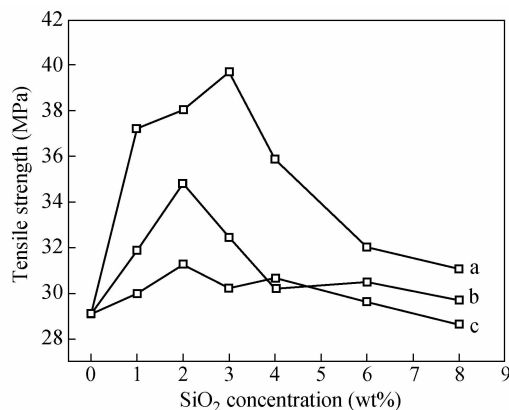


Fig. 5 Tensile strength of PP/PP- g -MAH/ SiO_2

a) SiO_2 -GPS- g -HPEI; b) SiO_2 -GPS; c) SiO_2

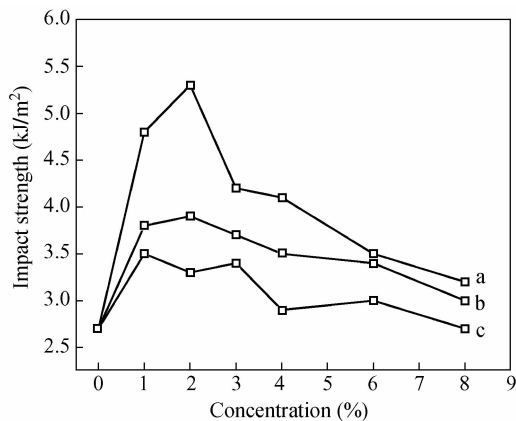


Fig. 6 Notched Impact strength of PP/PP- g -MAH/ SiO_2

a) SiO_2 -GPS- g -HPEI; b) SiO_2 -GPS; c) SiO_2

不同种类、不同用量纳米 SiO_2 粒子添加到

PP/PP-*g*-MAH 体系形成的复合材料,对其冲击性能的影响如图 6 所示.从图 6 曲线 c 可以看出,添加未改性 SiO_2 可使复合材料的缺口冲击强度有所提高,但依然很低,随着 SiO_2 量增加,性能变差,甚至低于纯 PP 的强度.加入 SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 可以使复合材料的缺口冲击强度大大增强,如图 6 曲线 a 所示.当 SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 质量分数为 2% 时,缺口冲击强度到达最大,由纯 PP 的 2.7 kJ/m^2 上升到复合材料的 5.3 kJ/m^2 ,提高幅度达 96.3%,随着 SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 含量进一步增加,冲击强度下降.这是因为,未改性 SiO_2 表面富含羟基和 Si—O 键,与非极性聚合物亲和性差,对改善 PP 力学性能不明显.随着未改性 SiO_2 用量增

加,在聚合物中 SiO_2 团聚变得严重,颗粒的团聚导致应力集中,使材料力学性能反而下降.而对于 PP/PP-*g*-MAH/ SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 三元体系,熔融共混时, SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 纳米粒子能在基体 (PP) 中有较好的分散,并且 PP 的相容剂 PP-*g*-MAH 可以和 HPEI 的活性— NH_2 和— NH —基团反应,在 PP 与 SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 之间形成过渡层,界面处的结合力变大,在材料变形时可以起到应力集中点、引发产生银纹剪切带的作用,提高材料的力学性能;但是,当 SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 粒子加入量过多,易产生粒子团聚或粒子间距离太近,不利于材料在受外力作用时产生银纹剪切带,导致材料性能下降.

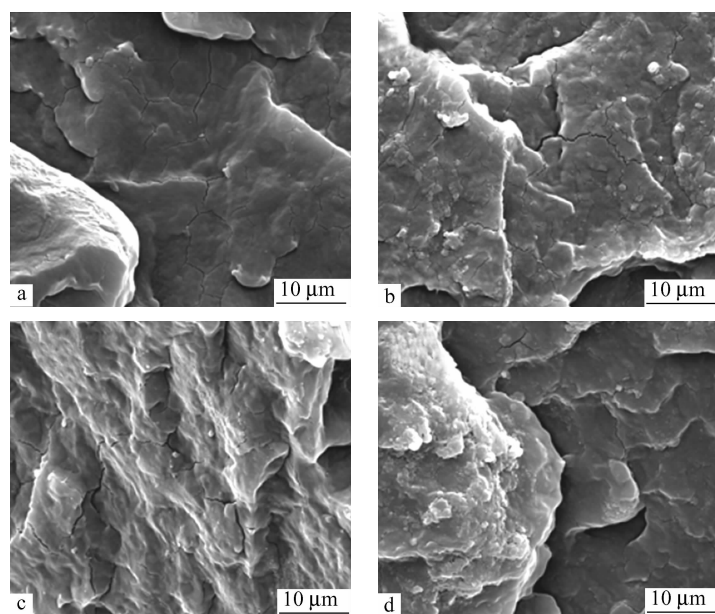


Fig. 7 SEM images of sample sections for (a) PP, (b) 2% SiO_2 , (c) 2% SiO_2 -GPS-*g*-HPEI and (d) 8% SiO_2 -GPS-*g*-HPEI

图 7(a) 是纯 PP 样品冲击断面的 SEM 照片,图 7(b) 是 PP/PP-*g*-MAH/未改性 SiO_2 材料的冲击断面 SEM 照片.如图 7(b) 可以看出,未改性 SiO_2 颗粒有团聚;图 7(a) 和图 7(b) 均反映出断面较平整,表现出脆性断裂特征.图 7(c) 为 PP/PP-*g*-MAH/ SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 共混材料的冲击断面 SEM 照片,发现材料的断裂面看不到明显的颗粒,粒子分散均匀,发白区域多,有明显的高低不平,显示该体系材料韧性特征,这是因为较好地分散在基体 PP 树脂中,纳米 SiO_2 粒子与基体界面结合力好,受冲击时纳米 SiO_2 粒子作为应力集中点引导基体屈服产生银纹,使共混改性的 PP 材料由脆性向韧性转变.当 SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 质量比增大以后,PP/PP-*g*-MAH/ SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 共

混材料的冲击断面 SEM 照片如图 7(d) 所示,材料的断裂面又显示相对平整,共混材料韧性下降,因此,PP/PP-*g*-MAH/ SiO_2 三元体系冲击性能的变化可从共混材料结构变化得到验证.

3 结论

(1) FTIR、TGA、TEM、SEM 测定表明,GPS 和 HPEI 接枝在纳米 SiO_2 粒子表面,改性后纳米 SiO_2 粒子分散性变好,并在 PP 材料中均匀分散.转矩流变仪测试表明,PP/PP-*g*-MAH/ SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 三元体系共混时其扭矩较其他体系大,基体与分散相之间有良好的界面结合力.

(2) PP/PP-*g*-MAH/ SiO_2 三元体系中,当 SiO_2 纳米粒子改性物质量分数在 2% 时冲击强度均达

到极大值,其中以改性物 SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 添加的 PP/PP-*g*-MAH/ SiO_2 -GPS-*g*-HPEI 三元体系冲击强度提高最显著,冲击强度可增加 96.3%,拉伸强度也较大提高。

REFERENCES

- 1 Wang W Z, Liu T X. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 1654 ~ 1660
- 2 Li Ying(李莹), Yu Jian(于建), Guo Chaoxia(郭朝霞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 235 ~ 240
- 3 Pol V G, Pol S V, George P P, Markovsky B, Gedanken A. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13420 ~ 13424
- 4 Jiang X M, Wang B B, Christopher Y L, Zhao B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 2853 ~ 2870
- 5 Zhang Yanqi(张彦奇), Hua Youqing(华幼卿). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 683 ~ 687
- 6 Dougnac V N, Alamillo R, Peoples B C, Quijada R. *Polymer*, 2010, 51: 2918 ~ 2926
- 7 Hsiang H I, Chen C Y. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91: 387 ~ 390
- 8 Wang N, Gao N, Fang Q H, Chen E F. *Mater Des*, 2010, 32: 1222 ~ 1228
- 9 Vilaseca F, Méndez J A, López J P, Vallejos M E, Barberà L, Pèlach M A, Turon X, Mutjé P. *Chem Eng J*, 2008, 138: 586 ~ 595
- 10 Lu S R, Chun W, Yu J H, Yang X W. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 2095 ~ 2012
- 11 Chen Guo(陈国), Deng Wei(邓伟), Wang Manyi(王满意), Zhang Qingwu(张庆武), Kan Chengyou(阚成友). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (6): 753 ~ 758
- 12 Jervis L, Pettit N M. *J Chromatogr*, 1974, 97: 33 ~ 38
- 13 Borchert A, Buchholz K. *Biotechnol Bioeng*, 1984, 26: 727 ~ 736

PREPARATION OF HYPERBRANCHED POLY(ETHYLENE IMINE) GRAFTED NANO- SiO_2 AND USING FOR MODIFICATION OF POLYPROPYLENE

Yin-feng Huang, Ming-zu Zhang, Pei-hong Ni

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University,

Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Design and Application (Soochow University), Suzhou 215123)

Abstract 3-Glycidioxypropyltrimethoxysilane (GPS) was first used as a coupling agent to react with SiO_2 nanoparticles to yield the modified SiO_2 nanoparticles with epoxy groups on the surface of the nanoparticles (SiO_2 -GPS). In order to obtain the amine-riched SiO_2 nanoparticles on the surface, hyperbranched poly(ethylene imine) (HPEI) was mixed with SiO_2 -GPS and then a reaction occurred between epoxy groups and amine groups, resulting to a poly(ethylene imine) grafted SiO_2 nanoparticles (SiO_2 -GPS-*g*-HPEI). Subsequently, SiO_2 -GPS-*g*-HPEI was added into a blend of polypropylene and polypropylene-*grafted*-maleic anhydride (PP/PP-*g*-MAH) to enhance the strength of PP. The modified SiO_2 nanoparticles were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermo gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results showed that GPS and HPEI had been grafted onto the surface of SiO_2 nanoparticles, which had well dispersity in matrix of PP. After blending by Haake Rheomix600 OS viscometer, the blend was molded into a sheet by compression, and testing specimens were cut from the molded sheets by a die cutter. The samples were characterized by tensile strength and notched impact strength. The results of scanning electron microscopy (SEM) revealed the tough fracture. The torque curve of ternary blending (on behalf of the viscosity) was increased, indicating that the reaction happened in blending. The notched impact strength of PP/PP-*g*-MAH increased by 96.3% compared to pure PP after adding 2% SiO_2 -GPS-*g*-HPEI. Moreover, tensile properties of the nanocomposites were also enhanced.

Keywords Nanocomposites, Modification of SiO_2 , Modification of PP, Mechanical properties