

文章编号:1673-9981(2009)02-0102-05

纳米 SiO₂ 表面 PMMA 高分子接枝改性 及分散性的研究*

陈东初¹, 贺全国², 梁奕清³, 袁毅桦¹, 赖悦腾¹

(1. 佛山科学技术学院理学院, 广东 佛山 528000; 2. 湖南工业大学湖南省绿色包装与生物纳米重点实验室, 湖南 株洲 210096; 3. 广东兴发集团工程技术研究中心, 广东 佛山 528000)

摘 要:对纳米 SiO₂ 进行硅烷偶联剂改性及 PMMA 高分子接枝改性, 采用正交试验法优化 PMMA 高枝改性工艺, 用 FTIR, XRD, TEM 及 DSC-TG 等手段分析了改性前后纳米 SiO₂ 的表面基团、结构、形貌及粒径, 采用沉降试验法研究了改性后纳米 SiO₂ 在甲苯、丙酮有机溶剂中分散稳定性。结果表明, 改性前后 SiO₂ 均呈非晶态, 经 PMMA 高分子接枝改性后纳米 SiO₂ 为核壳结构, 平均粒度小于 100 nm, 在甲苯、丙酮有机溶剂中具有良好的分散稳定性。

关键词:纳米 SiO₂; 硅烷偶联剂; 接枝改性; 分散性

中图分类号: TQ628.1

文献标识码: A

纳米微粒具有独特的小尺寸及量子化效应等特性, 可使传统材料表现出极其优异的性能, 纳米材料在金属、陶瓷、塑料、涂料、微电子等行业中得到广泛地应用^[1-2]。

由于纳米 SiO₂ 粒子的比表面积大、易团聚及呈强极性, 在有机介质中难于分散, 与树脂基料之间结合力差, 易造成界面缺陷。因此, 亟需进行纳米 SiO₂ 的表面改性, 解决纳米颗粒的团聚与分散稳定性的问题^[3-6]。纳米粒子表面改性法包括物理修饰法和化学修饰法^[7-10]。针对等离子体放电法制备的纳米 SiO₂, 本文通过优化高分子原位接枝改性工艺, 对纳米 SiO₂ 粒子的团聚及在有机溶剂中的分散稳定性进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

武大有机硅化工厂生产的硅烷偶联剂, 采用等

离子体放电法制备的纳米 SiO₂ 粉末, 甲苯、丙酮、乙醇、过氧化苯甲酰均为分析纯, 硅烷偶联剂、甲基丙烯酸均为化学纯。

1.2 硅烷偶联剂初次改性

首先取 4 mL 硅烷偶联剂, 用去离子水将其水解, 再用分液漏斗除去水, 然后用超声波将其分散于 100 mL 的甲苯、纳米 SiO₂ 体系中, 体系中纳米 SiO₂ 的量为 1 g, 超声分散的时间为 0.5~1 h, 快速搅拌反应若干小时后得到硅烷偶联剂初次改性产物。

1.3 高分子二次接枝改性

将 1 g 干燥的硅烷偶联剂初次改性产物用超声波预分散于 100 mL 甲苯中, 再通入 101.3 kPa 的 N₂ 气, 快速搅拌并逐渐加热, 待温度达到一定时, 加入质量分数为 0.5% 的过氧化苯甲酰(BPO)引发剂及一定量的甲基丙烯酸(MAA), 待聚合反应一定时间后, 将反应产物用乙醇溶剂进行反复抽滤, 分离后得到 PMMA 高分子接枝改性纳米 SiO₂。为了优化实验工艺,

收稿日期:2008-07-30

* 基金项目:广东省经贸委技术创新项目(200401135); 佛山市产学研专项(2006A066); 湖南省绿色包装与生物纳米重点实验室开放基金(20060326)

作者简介:陈东初(1972-), 男, 江西崇义人, 副教授, 博士。

采用三水平三因素的正交实验,甲基丙烯酸的用量为 4~8 mL,反应时间为 2~4 h,反应温度为 60~80 ℃.

1.4 仪器

用德国 Bruker 生产的 Vector33 型红外光谱仪、日本理学 D/max-III A 型 X 射线仪、JEM-2010HR 型显微镜等仪器对改性前后纳米 SiO₂ 的表面基团、晶型结构、粒子大小等参数进行测试及分析,采用 TG-DTG (NETZSCH-Gerteäbau GmbH Thermal Analysis) 方法对改性纳米 SiO₂ 的热失重情况进行研究.

2 结果与讨论

2.1 PMMA 高分子接枝改性工艺参数的优化

对硅烷偶联剂初次改性的纳米 SiO₂ 进行 PMMA 高分子接枝改性,采用 L₉(3³) 正交试验,优化改性工艺,其结果列于表 1. 由表 1 可知,第 9 号试验的接枝率达 34.38% 为最高,第 7 和第 4 号次之.

为了比较各因素的重要性,通过表 1 中数据进行极差计算,影响接枝率的主次因素由大到小依次为:反应温度,反应时间,甲基丙烯酸的用量. 选取各因子的最高水平,理论上最优搭配方案为:甲基丙烯酸的用量为 8 mL,反应温度为 80 ℃,反应时间为 3 h.

表 1 纳米 SiO₂ 接枝改性的 L₉(3³) 正交试验结果

Table 1 The result for the L₉(3³) orthogonal grafting modification experiment

试验序号	MAA 用量 /mL	温度/℃	时间/h	接枝率/%
1	4	60	2	16.67
2	4	70	3	8.70
3	4	80	4	13.64
4	6	60	3	17.39
5	6	70	4	8.00
6	6	80	2	8.70
7	8	60	4	17.78
8	8	70	2	5.40
9	8	80	3	34.38

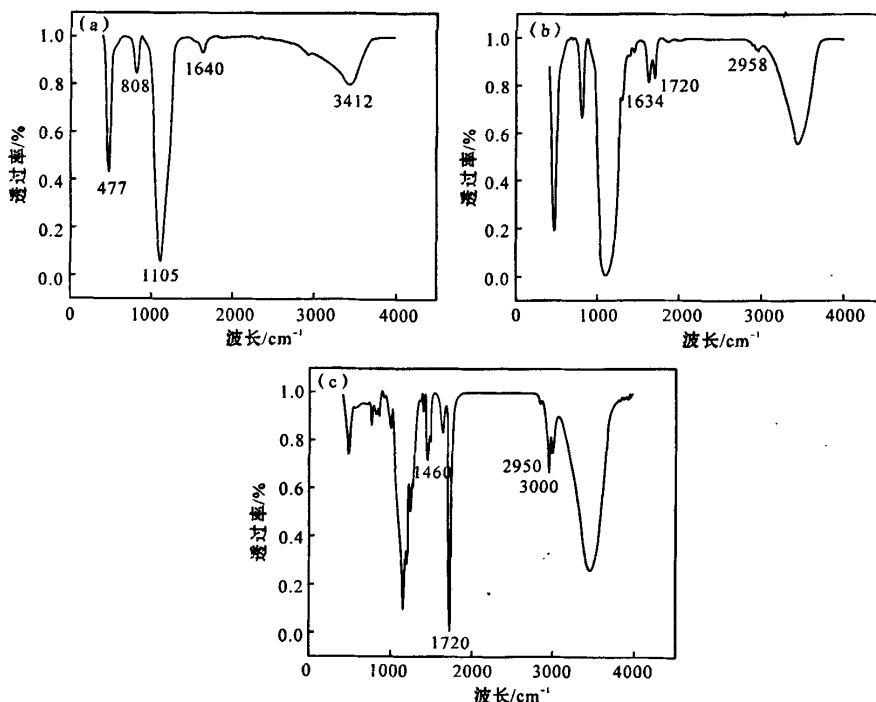


图 1 改性前后纳米 SiO₂ 的红外图谱

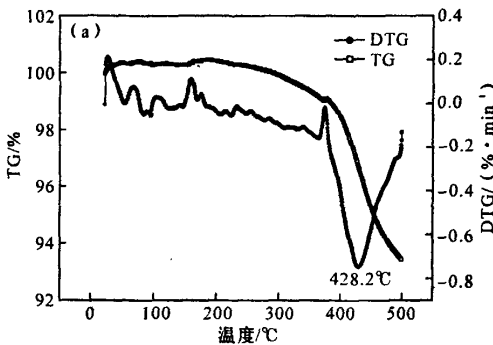
(a) 改性前; (b) 硅烷偶联剂改性; (c) PMMA 高分子接枝改性

Fig. 1 Infrared spectra of the unmodified and modified nano-SiO₂

(a) unmodified; (b) silane modified; (c) PMMA grafting modified

2.2 改性纳米 SiO₂ 的红外图谱

采用 FTIR 红外图谱法对改性前后的纳米 SiO₂ 进行了研究,图 1 为改性前后纳米 SiO₂ 的红外图谱.图 1(a)与图 1(b)比较发现,经硅烷偶联剂改性后的纳米 SiO₂ 在 1720 cm⁻¹ 及 3000 cm⁻¹ 附近出现新的吸收峰.在 1720 cm⁻¹ 附近出现的峰为羰基特征吸收峰,而在 3000 cm⁻¹ 左右出现的峰为碳碳不饱和双键吸收峰.这表明,进行改性后的纳米 SiO₂ 表面从偶联剂中引入了双键等有机基团,达到了偶联剂改性的效果.从图 1(c)中可以看出,在 1720 cm⁻¹ 处出现了羰基特征吸收峰,而在 3500 cm⁻¹ 处有 OH 基特征吸收峰.这表明,甲基丙烯酸与纳米 SiO₂ 表面的偶联剂发生了聚合反应,从而引入了 COOH 基团,达到了高分子接枝改性的目的.此外,在 2950 cm⁻¹ 和 1460 cm⁻¹ 处还出现了相应的吸收峰,表明改性后纳米 SiO₂ 表面还存在甲基和亚甲基.



2.3 改性纳米 SiO₂ 的 TG-DTG 热分析

采用 TG-DTG 热重分析手段,对改性前后的纳米 SiO₂ 进行热分析.图 2(a)和图 2(b)分别为硅烷偶联剂和 高分子接枝改性纳米 SiO₂ 的 TG-DTG 曲线.从图 2 可见,PMMA 高分子接枝改性纳米 SiO₂ 的失重率大于偶联剂改性 SiO₂ 的失重率,二者总的失重率分别为 11.23% 和 6.89%;在 350~500 °C 范围内,二者的失重台阶均明显变陡,硅烷偶联剂改性的纳米 SiO₂ 在 428.2 °C 处失重显著,而 PMMA 高分子接枝改性纳米 SiO₂ 在 411.1 °C 处出现明显的失重.这是由于 350 °C 以下的失重是由 SiO₂ 表面吸附的水及其 Si-OH 脱水引起的,而在 350~500 °C 范围内的失重,是由改性 SiO₂ 表面有机分子链发生剧烈热分解而引起的.这表明改性后 SiO₂ 表面已经部分接枝,并且经过 PMMA 高分子二次改性后,纳米 SiO₂ 的接枝率大于单纯偶联剂改性的接枝率.

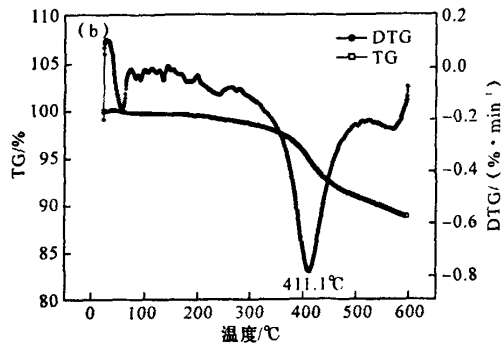


图 2 改性后纳米 SiO₂ 的 TG-DTG 曲线

(a) 硅烷偶联剂改性; (b) PMMA 高分子接枝改性

Fig. 2 TG-DTG curves of the modified nano-SiO₂

(a) silane modified SiO₂; (b) PMMA grafting modified SiO₂

2.4 改性纳米 SiO₂ 的结构与形貌

2.4.1 改性纳米 SiO₂ 的 XRD 分析

采用 XRD 法对改性前后的纳米 SiO₂ 进行 X 射线衍射分析,图 3 为改性前后纳米 SiO₂ 的 XRD 衍射图.从图 3 可见,衍射峰均呈馒头状,表明纳米 SiO₂ 是无定型的非晶态结构,而且硅烷偶联剂、PMMA 高分子接枝改性对纳米 SiO₂ 的晶型结构没有影响,均是无定型态.

2.4.2 纳米 SiO₂ 的 TEM 分析

采用 TEM 法对改性前后的纳米 SiO₂ 粒径的

大小及形貌进行研究,图 4 为改性前后纳米 SiO₂ 的 TEM 图.从图 4 可见,未改性的纳米 SiO₂ 颗粒分布不均,部分发生团聚,球状团聚体粒径在 200 nm 以上;经硅烷偶联剂改性后的纳米 SiO₂ 颗粒呈球状,颗粒分布较松散,粒度比较均匀,平均粒径约为 80~100 nm;经 PMMA 高分子二次接枝改性后纳米 SiO₂ 的表面包覆了较厚的、颜色较浅的高分子层,使粒子粒径增大,但大部分粒子粒径在 100 nm 以内,其粒子表面较粗糙.这是因为纳米 SiO₂ 颗粒表面包覆了硅烷偶联剂及聚甲基丙烯酸高分子聚合物,使得整个颗粒形成了核壳结构.

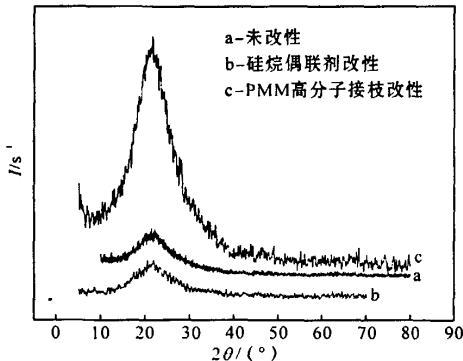


图3 改性前后纳米 SiO₂ 的 XRD 图谱

(a)未改性;(b)硅烷偶联剂改性;(c)PMMA 改性

Fig.3 XRD patterns of the unmodified and modified nano-SiO₂ (a) unmodified; (b) silane modified; (c) PMMA grafting modified

2.5 改性纳米 SiO₂ 的分散稳定性

将 0.1 g 纳米 SiO₂ 分散在 10 mL 甲苯及丙酮溶剂中,通过比较不同改性的纳米 SiO₂ 在甲苯、丙酮溶剂中沉降速度,来研究纳米 SiO₂ 在有机溶剂中的分散稳定性.由于未改性纳米 SiO₂ 的表面是亲水性的^[11],因此在有机溶剂体系中难于分散.图 5 为改性后纳米 SiO₂ 在甲苯、丙酮溶剂中分散稳定性曲线.从图 5 可见,沉降时间为 250 h 时,在甲苯及丙酮溶液中经 PMMA 接枝改性的纳米 SiO₂ 的分散稳定性比硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 的好.这是由于纳米颗粒表面包覆了接枝聚合物,使颗粒之间产生较大的空间位阻效应,颗粒间排斥力增加,使颗粒的分散稳定性提高.但是在丙酮溶液中,100 h 内硅烷偶联剂改性的纳米 SiO₂ 的分散稳定性好于 PMMA 接枝改性纳米 SiO₂.这是由于有机溶剂对不同

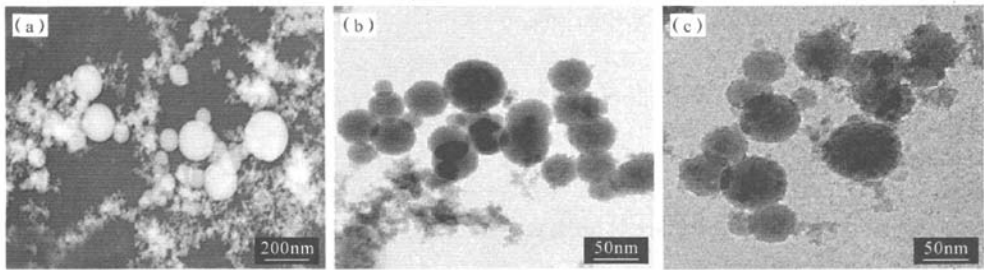


图4 改性前后纳米 SiO₂ 的 TEM 图

(a)改性前;(b)硅烷偶联剂改性;(c)PMMA 高分子改性

Fig.4 TEM photographs of the unmodified and modified nano-SiO₂

(a) unmodified; (b) silane modified; (c) PMMA grafting modified

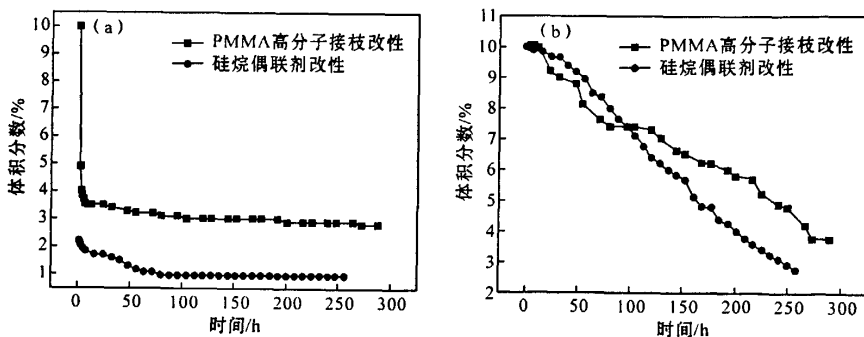


图5 改性后纳米 SiO₂ 在甲苯及丙酮溶剂中分散稳定性

(a)甲苯;(b)丙酮

Fig.5 The dispersibility of the unmodified and modified nano-SiO₂

(a) in methylbenzene; (b) in acetone

纳米粉体的润湿过程及表面张力作用不同,表面接枝高分子链短时间内未能充分润湿伸展,造成 PMMA 高分子接枝改性纳米 SiO₂ 在丙酮溶液中沉降速率略大于硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂。

3 结论

(1) PMMA 高分子接枝改性纳米 SiO₂ 的最佳工艺条件为: MMA 的用量为 8 mL/g, 反应温度为 80 °C, 反应时间为 3 h。

(2) 经 PMMA 高分子接枝改性后的纳米 SiO₂ 表面引入了 PMMA 的特征基团, 纳米 SiO₂ 成核壳结构, 降低了纳米粒子的团聚倾向, 粒径分布较均匀, 平均粒度小于 100 nm, 改性前后纳米 SiO₂ 均呈非晶态。

(3) 在甲苯溶剂中, PMMA 接枝改性纳米 SiO₂ 的分散稳定性好于单纯硅烷偶联剂改性的纳米 SiO₂; 在丙酮溶剂中, 当沉降时间超过 100 h 时, PMMA 接枝改性的纳米 SiO₂ 分散稳定性好于单纯硅烷偶联剂改性的纳米 SiO₂。

参考文献:

[1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 8-24.

- [2] 毋伟, 王立新, 李永生, 等. 溶胶-凝胶法纳米二氧化硅原位改性研究[J]. 材料科学与工程, 2005, 130(1): 41-44.
- [3] 张蕾, 张丹凤, 于桂丹, 等. 纳米微粒的表面改性及表征方法研究[J]. 功能高分子学报, 2002, 34(1): 49-52.
- [4] 李莹, 于建, 郭朝霞. 纳米 SiO₂ 粒子表面官能团对尼龙 6 原位聚合的影响[J]. 高分子学报, 2003, (2): 235-240.
- [5] 王小燕, 姚素薇, 张卫国, 等. 纳米二氧化硅的分散在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(10): 42-45.
- [6] 张京玲, 毋伟, 陈建峰. 用于阴极电泳漆中的纳米二氧化硅表面改性研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 215-220.
- [7] 任俊, 沈健, 卢寿慈. 颗粒分散科学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 66-94.
- [8] BURGEAT E L, ESPIARD P, GUYOT A. Poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: functionalization and dispersion of silica[J]. Polymer, 1995, 36(23): 4385-4389.
- [9] 沈新璋, 金名惠. 甲基丙烯酸对纳米 SiO₂ 微粒表面的原位聚合改性[J]. 应用化学, 2003, 20(10): 1003-1005.
- [10] 郭朝霞, 李莹, 于建. 聚芳酯树枝状分子接枝改性纳米二氧化硅[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1139-1141.
- [11] 欧阳兆辉, 伍林, 李孔标, 等. 气相法改性二氧化硅表面[J]. 化工进展, 2005, 24(11): 1265-1268.

The surface modification of nano-SiO₂ with PMMA polymer grafting and its dispersibility

CHEN Dong-chu^{1,2}, HE Quan-guo², LIANG Yi-qing³, YUAN Yi-hua², LAI Yue-teng¹

(1. School of Science, Foshan University, Foshan 528000, China; 2. Hunan Key Laboratory of Green-Packaging and Application of Biological Nanotechnology (Hunan Province), Hunan University of Technology, ZhuZhou 210096, China; 3. R&D center, Guangdong Xinfu Group, Foshan 52806¹, China)

Abstract: Silane coupling agent and PMMA were used to modify the surface of Nano-SiO₂, and an orthogonal experiment was designed to optimize the polymer grafting process. The methods of FTIR, XRD, TEM, DSC-TG were used to analyse the functional group, structure, morphology and the particle size of the unmodified and modified nano-SiO₂. The dispersibility of the modified nano-SiO₂ in the solvent was evaluated with a sedimentation test. The results showed that the unmodified and modified nano-SiO₂ all appeared in amorphous structure, and the PMMA grafting modified nano-SiO₂ surface formed a core-shell structure with an average particle size less than 100nm; the polymer grafting of nano-SiO₂ also had a good dispersion stability in methylbenzene and acetone.

Key words: nano-SiO₂; modificatoin; PMMA; dispersibility