纳米 SiO_2 表面接枝改性及其结构表征

郭清兵[1]，谭赟华[2]，陈江华[3]，李翠金[1]，肖乃玉[1]
（1. 仲恺农业工程学院化学化工学院，广州 510225；2. 佛山市环境监测中心站，佛山 528000；
3. 广东省安全科学技术研究所，广州 510060）

[摘 要] 为了提高纳米 SiO_2 粒子与环氧树脂基体的界面作用力，促进其在基体中的分散，选择苯乙烯和马来酸酐作为单体对纳米 SiO_2 粒子进行化学接枝改性。用红外光谱和核磁共振法对接枝的纳米粒子进行表征，用透射电镜和动态光散射对粒子分散性进行研究，结果表明，接枝链通过化学键接在纳米粒子表面，使得粒子分散性能得到提高。对影响接枝效果的引发剂浓度、单体浓度、反应时间、引发剂引发时间等因素进行了优化，得到了纳米粒子接枝的最佳反应条件。

[关键词] 纳米 SiO_2 粒子；接枝改性；结构表征
[中图分类号]TQ316.6 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)03-0006-04

Grafting Modification and Structure Characterization of Nanosilica

GUO Qing-bing[1], *TAN Yun-hua*[2], *CHEN Jiang-hua*[3], *LI Cui-jin*[1], *XIAO Nai-yu*[1]
(1. Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225;
2. Foshan Environmental Monitoring Center, Foshan 528000, China;
3. Guangdong Institute of Safety Science and Technology, Guangzhou 510060, China)

[**Abstract**] In order to improve the interfacial effort between nano-SiO_2 and epoxy and to promote the dispersivity of nano-SiO_2 in it, the nano-SiO_2 was grafted with polystyrenemaleic anhydride through chemical grafting modification. Infrared spectra and nuclear magnetic resonance were used to characterize the structure of grafted nano-SiO_2, while transmission electron microscopic and dynamic light scattering were used to study the dispersivity of grafted and un-grafted nano-SiO_2. The experimental results show that the grafting chains were grafted on the surface of nano-SiO_2 through chemical bonds, which leads to the improvement of its dispersivity. The optimum reaction conditions were gained by optimizing the reaction factors such as initiator concentration, monomer concentration, reaction time and initiator lead time.

[**Key words**] nano-SiO_2 particle; grafting modification; structure characterization

随着纳米技术的不断发展，纳米颗粒在催化、滤波、医药和新材料方面具有广阔的应用前景[1]，与传统的微米粒子相比，它具有当含量较低时就可以明显改善聚合物性能的优势[2-5]。但是，纳米粒子易团聚，难以在环氧树脂中达到纳米级分散，直接添加会使材料内部形成缺陷；此外，纳米粒子由于表面含有大量羟基，表现出亲水性，存在与聚合物基体相容性差的问题。因此，通常需对纳米粒子进行表面改性，化学接枝改性是其中比较常用的方法之一。

化学接枝改性，一方面是希望在粒子表面接上与基体相容性好或者可以与基体发生反应的链段；另一方面，小尺寸的单体钻入团聚的粒子内部，随着链增长过程的进行，生长的高分子链可以撑开纳米粒子团聚体，从而削弱纳米粒子的团聚[6]。为了提高纳米粒子的分散性能，许多研究者做了大量工作。Zhang M Q等[7]通过化学接枝改性在纳米 SiO_2 粒子表面引入聚酰胺(PAAM)，得到的改性粒子 SiO_2-g-PAAM 在与环氧树脂复合过程中可以参与环氧树脂固化，从而提高基体和粒子间的界面作用力；但由于 PAAM 是水溶性高分子，不利于纳米 SiO_2 粒子在环氧类基体中分散。Luo Y 等[8-9]选用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)分别对纳米 SiC 和纳米 Si_3N_4 进行表面接枝改性。PGMA 含有环氧官能团，与环氧类基体之间的相容性较好，有利于纳米粒子分散，而且这些环氧官能团可与固化剂(DDS)发生化学反应，从而形成由固化剂分子连接起来的纳米粒子-环氧树脂网状结构体系；但

[收稿日期]2010-02-26；[修回日期]2010-05-11
[作者简介]郭清兵(1979－)，男，湖北荆门人，博士，讲师，主要从事高分子复合材料摩擦学的教学和研究。

GMA 改性粒子也有不足，如果接枝链主要与接枝链和固化剂分子相连，而不与基体相连，将不利于加强纳米粒子和基体的界面。

马来酸酐的酐功能团可以参与环氧树脂的固化反应，增强粒子和基体界面的作用力。苯乙烯可以调节接枝链上的活性点数量，从而实现粒子和基体之间的界面调节；此外，由于聚苯乙烯与环氧树脂基体的溶度参数接近，接枝在纳米 SiO_2 粒子上可以提高粒子在基体中的分散稳定性。因此，文中选用马来酸酐和苯乙烯共聚物对纳米 SiO_2 进行表面接枝改性。

1　试验

1.1　原材料

纳米 SiO_2 粒子：牌号为 Aerosil200，平均粒径 12 nm，密度 2.25 g/cm^3，比表面积 200 m^2/g，由德国德固赛公司生产；偶联剂 KH-570，由辽宁盖州化工厂提供；苯乙烯（St）、马来酸酐（MA）、过氧化苯甲酰（BPO），由广州化学试剂厂提供。

1.2　接枝反应

为使纳米 SiO_2 粒子具有一定的反应活性，先用偶联剂 KH-570 处理从而引入双键，具体方法可参考文献[10]，处理后的粒子记为 SiO_2-KH570。称取 2.0 g SiO_2-KH570 粒子（质量浓度为 20 g/L）置于干净的 250 mL 三颈瓶中，加入甲苯 80 mL，超声分散 30 min，将反应瓶移至油浴中，通入氮气，在搅拌下升温至 80 ℃。加入引发剂过氧化苯甲酰的甲苯溶液（先溶于 10 mL 甲苯中），然后滴加计量好的苯乙烯、马来酸酐的甲苯溶液（溶于 10 mL 甲苯中），30 min 左右滴完。之后，保温反应一段时间，再升温至 100 ℃反应 30 min。停止反应后，冷却，抽滤，取出产物，晾干后置于 50 ℃真空烘箱中干燥 24 h，用二甲苯抽提 50 h（除去苯乙烯均聚物），再用丙酮抽提 12 h（除去未接枝到纳米 SiO_2 上的苯乙烯马来酸酐共聚物 PSMA），最后在 80 ℃真空干燥 24 h，所得产物记为 SiO_2-g-SMA。

1.3　表征

利用德国 Bruker 公司生产的 Equiox55 型傅立叶转换红外光谱仪分析纳米 SiO_2 粒子改性前后表面官能团的变化。采用 TA Q500V6.7 型热失重分析仪测定接枝纳米 SiO_2 粒子的热失重，以计算接枝率（γ_g）、接枝效率（γ_e）和单体转化率（γ_c）。采用 Varian INOVA-500 超导核磁共振谱仪测定接枝物的^{13}C 固体核磁共振谱图。采用激光动态光散射仪（Brooken Haven BI-200SM goniometer）对纳米粒子在环氧树脂中的分散性进行模拟：取 3.0 mg 改性前后的纳米粒子分散在 10 mL 丙酮中（丙酮与环氧树脂的相容性好，在丙酮中具有较好分散性的纳米粒子在环氧树脂中的分散性也较好），在室温下测定其分散形态。采用 JEM-100CX II 透射电镜观察改性前后的纳米粒子在乙醇中的分散状态。

2　结果与讨论

2.1　接枝粒子的表征

SiO_2，SiO_2-KH570，SiO_2-g-SMA 3 种纳米粒子的红外光谱图见图 1。未改性 SiO_2 的红外谱图在1 100 cm^{-1}和 810 cm^{-1}附近出现了 Si—O 的不对称和对称伸缩振动吸收峰。SiO_2-KH570 在 1 712 cm^{-1}处出现了羰基的特征吸收峰，在 2 820～2 960 cm^{-1}之间出现了甲基、亚甲基峰。SiO_2-g-SMA 在 1 455 cm^{-1}，1 495 cm^{-1}处出现苯乙烯的特征吸收峰，在 1 783 cm^{-1}，1 858 cm^{-1}处出现马来酸酐的特征吸收峰，这 2 组峰的出现表明 SMA 接枝到了纳米 SiO_2 粒子表面。此外，由于接枝改性反应完成后采用了丙酮和二甲苯长时间抽提处理，粒子表面物理包覆的高分子链已全部移除，如果高分子链仅仅是物理包覆在纳米 SiO_2 粒子表面，则 TG 测试的质量损失应为 0，而实际 TG 测试仍有一定的质量损失，这表明高分子接枝链是通过化学键与纳米粒子作用的。

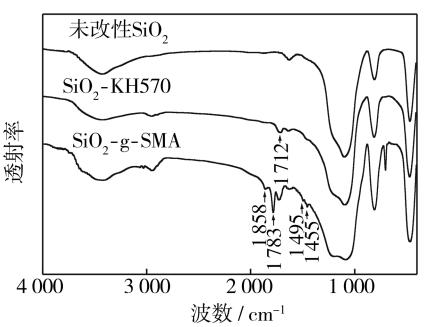


图 1　粒子红外光谱分析

Fig. 1 FTIR spectra analysis

为便于阐述，对苯乙烯和马来酸酐单体中的碳原子进行编号，如图 2 所示。SiO_2-g-SMA ^{13}C 核磁共振谱图见图 3，^{13}C 谱中：176.6（化学位移 δ，下同）的峰归属为马来酸酐中的羰基碳 C_{10}（下标对应图 2 中相应的碳原子位置，后同）；140.7 的峰归属为 C_1，即直接连于共聚物骨架上的芳香碳；129.3 左右的峰归属为苯环上其余的碳，即 C_{2-6}；据报道[11]，中心位于 42 和 54 处的宽峰归属为共聚物骨架上的次甲基 C_7、亚甲基 C_8。据此，选择化学位移 176.6 作为马来酸酐的特征信号（含 2 个 C），选择化学位移 129.3 作为苯乙烯的特征信号（含 5 个 C），根据积分面积可计算出接枝链中 2

种结构单元的相对含量。计算结果表明，St 和 MA 链段的比值为 8.12∶1，与投料的比例基本接近。推测接枝链的结构式如图 4 所示[12]，接枝物可能是 a，b，c 这 3 种结构中的 1 种或是其混合物。

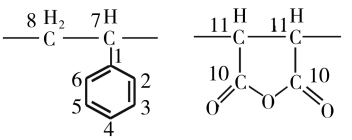


图 2　碳原子编号

Fig. 2 The number of carbon atoms

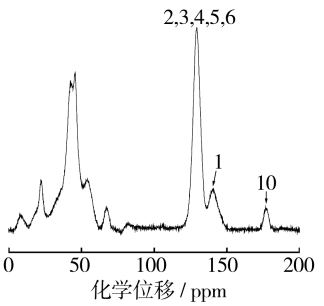


图 3　SiO_2-g-SMA 的 ^{13}C 核磁共振谱

Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of SiO_2-g-SMA

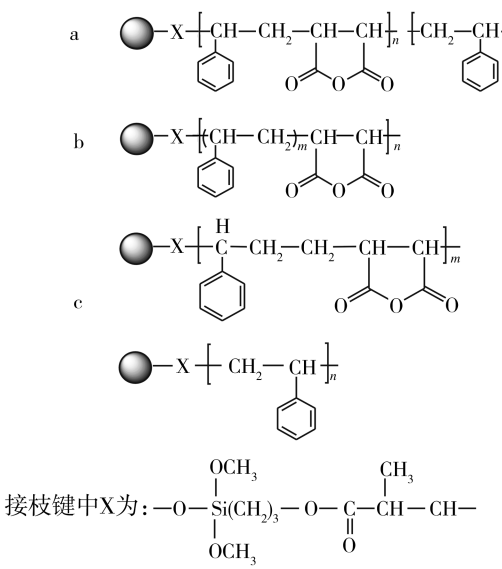


图 4　接枝产物的结构示意

Fig. 4 Schematic drawing of the structure of grafting chain

2.2　反应条件对接枝效果的影响

2.2.1　引发剂浓度的影响

表 1 列出了在其它反应条件不变的情况下，改变引发剂浓度对纳米 SiO_2 粒子表面接枝 SMA 的影响。随着引发剂浓度增加，接枝率增大，当引发剂浓度大于 0.002 mol/L 后，接枝率的增幅变小，这说明若反应条件一定，引发剂浓度达到 0.002 mol/L 时，纳米粒子表面易引发的活性点大部分已经被引发，继续加入引发剂只会增加单体的转化率，而单体转化率的增加程度大于接枝率的增加程度则会导致接枝效率降低。

表 1　引发剂浓度对 SMA 接枝 SiO_2 的影响

Tab.1 Effect of the initiator concentration on the grafting polymerization of SMA onto SiO_2

马来酸酐 /(mol·L^{-1})	苯乙烯 /(mol·L^{-1})	过氧化苯甲酰 /(mol·L^{-1})	引发时间 /h	γ_g /%	γ_c /%	γ_e /%
0.025	0.2	0.001	5	0.80	3.1	22.9
0.025	0.2	0.002	5	17.2	74.8	20.4
0.025	0.2	0.004	5	20.1	95.2	18.7

2.2.2　单体浓度的影响

表 2 列出了在其它反应条件固定的情况下，改变苯乙烯单体浓度对纳米 SiO_2 粒子表面接枝 SMA 的影响。增加单体浓度可增大纳米粒子上活性点与单体碰撞的机率，因而接枝率增加。勿容置疑，在引发剂浓度一定的条件下，单体浓度的增加会导致单体转化率的降低。由于受单体浓度、粒子浓度、单体转化率、接枝率的综合影响，接枝效率先增加后降低。

表 2　单体浓度对 SMA 接枝 SiO_2 的影响

Tab.2 Effect of the monomer concentration on the grafting polymerization of SMA onto SiO_2

马来酸酐 /(mol·L^{-1})	苯乙烯 /(mol·L^{-1})	过氧化苯甲酰 /(mol·L^{-1})	引发时间 /h	γ_g /%	γ_c /%	γ_e /%
0.025	0.1	0.002	5	10.1	91.6	19.6
0.025	0.2	0.002	5	17.2	74.8	20.4
0.025	0.3	0.002	5	24.6	63.3	23.0
0.025	0.5	0.002	5	27.6	57.8	16.9

2.2.3　反应时间的影响

反应时间对接枝效果的影响见表 3，虽然 80 ℃(反应温度)下 BPO 分解半衰期为 10 h 左右，但当反应时间超过 5 h 后，延长反应时间仅仅使接枝率小幅增加。这与沉淀聚合的特点有关，接枝链达到一定分子量时即沉淀，沉淀的活性链与其它活性点偶合终止反应；此外，随着反应进行，溶液中单体和粒子的数量减少，反应 5 h 后，溶液中单体和粒子的浓度很低，这时，即使引发剂的浓度仍较高，但它与单体，特别是粒子碰撞的机率很低。因此延长反应时间只能使接枝率小幅增加，单体转化率进一步增加，接枝效率降低。

表 3　反应时间对 SMA 接枝 SiO_2 的影响

Tab.3 Effect of the reaction time on the grafting polymerization of SMA onto SiO_2

马来酸酐 /(mol·L^{-1})	苯乙烯 /(mol·L^{-1})	过氧化苯甲酰 /(mol·L^{-1})	引发时间 /h	γ_g /%	γ_c /%	γ_e /%
0.025	0.2	0.002	1	8.8	30.6	25.5
0.025	0.2	0.002	5	17.2	74.8	20.4
0.025	0.2	0.002	7	18.4	88.7	18.4

2.2.4　引发剂引发时间的影响

实验中发现，如果引发剂和单体几乎同时加入，会导致接枝率很低。这是由于纳米粒子的活动性比单体差，同时加入时，引发剂与单体发生碰撞的几率更大，因而更容易形成均聚物，这也表明引发剂和粒子之间先发生引发是有必要的，引发反应后，部分粒子带有活性自由基，有利于提高接枝效率。

引发时间对接枝效果的影响见表 4。引发时间过长，粒子上的自由基浓度大到一定值时有发生偶合终止的倾向，会在一定程度上消耗自由基，使得单体转化率降低。

表 4　引发剂引发时间对 SMA 接枝 SiO_2 的影响

Tab.4 Effect of the initiation time on the grafting polymerization of SMA onto SiO_2

马来酸酐 /(mol·L^{-1})	苯乙烯 /(mol·L^{-1})	过氧化苯甲酰 /(mol·L^{-1})	引发时间 /h	γ_g /%	γ_c /%	γ_e /%
0.025	0.2	0.002	0	10.7	67.6	14.1
0.025	0.2	0.002	0.5	17.2	74.8	20.4
0.025	0.2	0.002	3	20.4	70.9	25.5

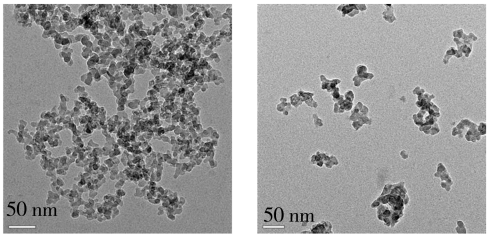
2.3　纳米粒子的分散性研究

为了证明接枝纳米粒子的改性效果，分别对改性和未改性的纳米粒子进行动态光散射分析和 TEM 分析，结果见表 5 和图 5。从表 5 可见，经 SMA 接枝改性的 SiO_2 粒子在丙酮中分散性明显好于未改性的 SiO_2 粒子。TEM 可以清楚地看到粒子在乙醇中的分散情况。从图 5a 可见，未改性的纳米 SiO_2 粒子在乙醇中的团聚现象非常严重，形成一种“葡萄串”状且较为松散的团聚结构，很难找到独立的单个纳米粒子；从图 5b 可见，表面接枝聚合改性后，由于接枝聚合物之间的空间斥力作用，纳米粒子的团聚体被分离成平均尺寸 80 nm 左右的小团聚体，小团聚体之间的边界较为清晰，但内部粒子之间的界面模糊，这是由于相邻纳米粒子表面接枝的大分子链相互缠结所致。由此表明，接枝聚合改性使纳米 SiO_2 粒子的表面性质发生了改变，进而影响到其聚集形态和团聚体结构，明显提高了其分散性能。

表 5　25 ℃下纳米 SiO_2 在丙酮中的分散形态

Tab.5 Dispersivity of nano-SiO_2 in acetone at 25 ℃

粒子种类	平均直径/nm	多分散系数
纳米 SiO_2	270.5	0.41
SiO_2-g-SMA	82.3	0.18



a 纳米SiO_2粒子　b SiO_2-g-SMA

图 5　透射电镜照片

Fig. 5 TEM photographs

3　结论

经溶液聚合反应，得到了表面接枝聚苯乙烯马来酸酐的纳米 SiO_2 粒子。FTIR 分析表明，接枝链是通过化学键接在纳米粒子表面的。核磁共振谱分析结果显示，该实验条件下得到的接枝粒子上，2 种接枝单体链节的比例与单体投料比例基本一致。动态光散射分析和 TEM 分析表明，接枝改性后的粒子团聚现象明显降低，且改性后的粒子在丙酮中的分散性显著提高。

经优化实验，得到接枝反应的最佳条件如下：引发剂浓度为 0.002 mol/L，反应时间为 5 h，引发剂引发时间为 0.5 h。

[参 考 文 献]

[1] 施利毅. 纳米材料[M]. 上海：华东理工大学出版社，2007：1－15.

[2] 容敏智，章明秋，郑永祥，等. 纳米 SiO_2 增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为[J]. 复合材料学报，2002，19(1)：1－4.

[3] 芦艾，黄锐. 纳米碳酸钙对硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响[J]. 中国塑料，2001，15(8)：28－31.

[4] Wetzel B，Haupert F，Friedrich K，et al. Impact and Wear Resistance of Polymer Nanocomposites at Low Filler Content [J]. Polym Eng Sci，2002，42(9)：1 919－1 927.

[5] Shi G，Zhang M Q，Rong M Z，et al. Friction and Wear of Low Nanometer Si_3N_4 Filled Epoxy Composites[J]. Wear，2003，254(7，8)：784－796.

[6] Zhang M Q，Rong M Z，Yu S L，et al. Improvement of Tribological Performance of Epoxy by the Addition of Irradiation Grafted Nano-inorganic Particles[J]. Macromol Mater Eng，2002，287(2)：111－115.

[7] Zhang M Q，Rong M Z，Yu S L，et al. Effect of Particle Surface Treatment on the Tribological Performance of Epoxy based Nanocomposites[J]. Wear，2002，253(9，10)：1 086－1 093.

[8] Luo Y，Rong M Z，Zhang M Q，et al. Surface Functionalization of Si_3N_4 Nanoparticles by Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate and Styrene[J]. J Appl Polym Sci，2006，102(2)：992－999.

(下转第 43 页)