

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.008

原位聚合法制备 PA12 / 纳米二氧化硅复合材料

吴崇珍¹, 付鹏², 徐改稳², 刘民英², 赵清香², 崔喆²

(1. 河南教育学院化学系, 郑州 450046; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要:以经过表面胺基改性后的纳米 SiO₂ 为核心, 通过重复迈克尔加成反应和酰胺化反应在其表面接上树枝型结构, 合成了 SiO₂ 锚合聚酰胺-胺型 (PAMAM) 树枝状大分子。然后将不同代数的树枝化 SiO₂ 加入到十二内酰胺开环聚合反应中, 以原位聚合的方法制备了一系列的 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料。研究了 SiO₂ 接枝率、加入量等条件对复合材料力学性能、热性能和结晶形态的影响。结果表明, 二氧化硅表面树枝状大分子的接枝率随着代数的增加而提高, 但实际接枝率低于理论值。PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的缺口冲击强度较 PA12 的高, 拉伸强度变化不大。

关键词:原位聚合; PA12; 纳米二氧化硅; 复合材料

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0035-04

Preparation of Nylon12 / Nano Silica Composite By In-Situ Polymerization Method

Wu Chongzhen¹, Fu Peng², Xu Gaiwen², Liu Mingying², Zhao Qingxiang², Cui Zhe²

(1. Department of Chemistry, Henan Institution of Education, Zhengzhou 450046, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Using amino surface-modified nano SiO₂ as multifunctional reactant, polyamidoamine dendrimer (PAMAM) was propagated on silica surface by repeating michael addition and amidation reactions, and three generations branch-shaped silicas were obtained. A series of Nylon12 / nano silica composites were prepared by in-situ ring-opening polymerization by using different generations of branch-shaped silicas and laurolactam. The effect of graft ratio and amount of SiO₂ on mechanical properties, thermal properties, crystal morphology, relative viscosity and of composites were studied in detail. The results show that graft ratio of PAMAM on silica surface increases with increasing generations, but the measured ratio is smaller than theoretical value. The notched impact strength of the composite is higher than that of Nylon12, while there is no significant change in tensile strength.

Keywords: in-situ polymerization; nylon 12; nano silica; composites

纳米材料由于具有小尺寸效应、量子效应、界面效应和量子隧道效应等, 使其具有许多新异的特性^[1-2]。但是纳米粒子粒径小, 表面能大, 很容易发生团聚, 影响它在聚合物中的分散, 为提高其分散能力, 增加纳米粒子与聚合物的界面结合力, 需对纳米粒子的表面进行改性^[3-6]。笔者以表面修饰胺基的 SiO₂ 为反应活性中心, 通过重复胺基与丙烯酸甲酯的迈克尔加成反应, 以及酯基与乙二胺的酰胺化反应得到一系列不同代数的 SiO₂ 锚合聚酰胺-胺型 (PAMAM) 树枝状大分子。由不同代数的树枝化 SiO₂ 加入到十二内酰胺中开环聚合, 制得了一系列尼龙 12(PA12) / 纳米 SiO₂ 复合材料。研究了复合材料的力学性能、热性能和结晶形态。

1 实验部分

1.1 主要原材料

表面修饰胺基纳米 SiO₂: RNS-A, 表面修饰为

含有胺基的有机化合物(碳链长 3 个), 粒径 5 ~ 25 nm, SiO₂ 含量 80%, 河南省纳米材料工程技术研究中心;

十二内酰胺: 纯度 > 99%, 上海秀伯塑料科技有限公司;

甲醇: 分析纯, 天津市化学试剂一厂;

乙二胺: 分析纯, 宿州化学试剂厂;

丙烯酸甲酯: 分析纯, 成都科龙化工试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

聚合釜: GSHA-2 型, 威海市区恒达化工仪表厂;

电脑控制精密注塑机: F80WZ 型, 宁波海天塑机有限公司;

万能制样机: HY-W 型, 河北承德试验机厂;

联系人: 吴崇珍, 副教授, 主要从事实用分析及化工技术研究

收稿日期: 2014-06-04

电子万能试验机: CMT5104型, 深圳新三思材料检测有限公司;

Izod 悬臂梁冲击试验机: X CJ-50型, 吉林大学本科仪器厂;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204型, 德国 Netzsch 公司;

偏光显微镜 (PLM): 德国徕卡公司;

热变形温度测定仪: X RW-300系列, 承德市金建检测仪器制造厂;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet460型, 日本尼高力公司。

1.3 试样制备

不同代数 SiO_2 锚合 PAMAM 型树枝状大分子的合成: 在 250 mL 的烧瓶中加入 15 g RNS-A 和 15 mL 丙烯酸甲酯, 以 100 mL 甲醇为溶剂, 于 50 °C 磁力搅拌反应 24 h, 通过胺基与丙烯酸甲酯的迈克尔加成反应 (见图 1 中反应 1), 在 SiO_2 表面引入甲酯基, 反应结束后用甲醇洗涤后过滤, 烘干后得到半代 SiO_2 锚合 PAMAM 型树枝状大分子 ($\text{SiO}_2\text{-G0.5}$)。在 250 mL 烧瓶中加入 10 g $\text{SiO}_2\text{-G0.5}$ 和 10 mL 乙二胺, 以 100 mL 甲醇为溶剂, 于 50 °C 磁力搅拌反应 24 h, 通过乙二胺与甲酯基的酰胺化反应 (见图 1 中反应 2), 合成表面为胺基的 SiO_2 锚合 PAMAM 型树枝状大分子一代产品 ($\text{SiO}_2\text{-G1.0}$)。重复上述两步骤可得 1.5 代、2 代、2.5 代、3.0 代 SiO_2 锚合 PAMAM 型树枝状大分子 ($\text{SiO}_2\text{-G1.5}$, $\text{SiO}_2\text{-G2.0}$, $\text{SiO}_2\text{-G2.5}$, $\text{SiO}_2\text{-G3.0}$), 合成路线见图 1。

PA12 / 纳米 SiO_2 复合材料的制备: 将十二内酰胺、树枝化 SiO_2 、水和磷酸按一定比例混合 (其中 SiO_2 的含量为 0.25%), 加入反应釜中, 用 CO_2 置换釜内空气, 将温度升至 260 °C, 压力升至 1.6 MPa, 保压 2 h, 然后 1.5 h 内缓慢放气至常压, 在常压下 270 °C 反应 1.5 h, 充压后出料, 物料经水冷却后切粒, 得到 PA12 / 纳米 SiO_2 复合材料, 在真空烘箱 90 °C 下烘干备用。

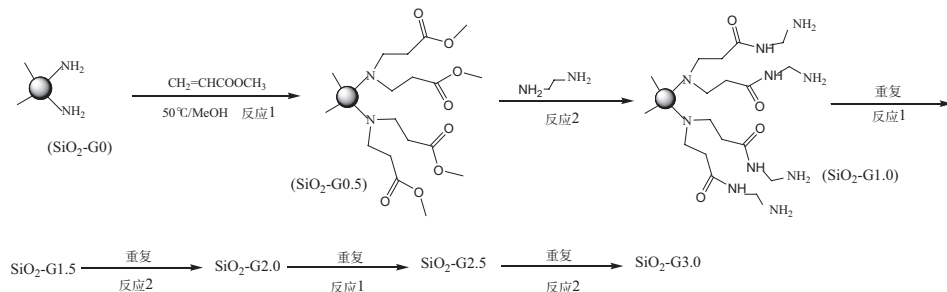


图1 SiO_2 锚合 PAMAM 型树枝状大分子合成路线

1.4 性能测试

SiO_2 表面胺基含量的测定: 采用酸碱滴定的方法。具体方法如下: 将 0.1 g 树枝化 SiO_2 加入 20 mL 的 0.01 mol/L 盐酸中, 搅拌反应 2 h 后, 以酚酞为指示剂, 用 0.01 mol/L NaOH 溶液滴定。

SiO_2 表面接枝率的测定: 接枝到 SiO_2 表面的树枝状大分子的质量由热重分析法测定, 在氧气气流下, 将各个试样以 10 °C / min 的升温速率从室温升至 650 °C, 计算失重率 (A)。接枝率 (PG) 通过以下公式求得: $\text{PG} = A \times 100\% / (1 - A)$ 。

红外光谱分析: 树枝化 SiO_2 用 KBr 压片法进行红外测试。

力学性能测定: 将制备的 PA12 / 纳米 SiO_2 复合材料用注塑机注塑成标准试样, 将其烘干后, 按 GB/T 2918-1998 对试样进行状态调节, 并处于实验环境下。按 GB/T 1040-1992 测试拉伸强度、断裂伸长率, 拉伸速度为 20 mm/min; 按 GB/T 9341-1988 测试弯曲强度, 测试速度为 2 mm/min; 按 GB/T 1843-1996 测试悬臂梁缺口冲击强度。

黏度测定: 称取 0.25 g 复合材料颗粒, 在 25 mL 容量瓶中于 70 °C 溶于浓硫酸中, 在 25 °C 水浴中用乌氏黏度计测定相对黏度, 每样测 6 次取平均值, 纯硫酸流出的时间应该大于 100 s。

结晶形态观察: 将热台加热到 220 °C, 把试样置于载玻片和盖玻片之间, 恒温 5 min 消除热历史, 压膜后降温至 110 °C, 恒温 30 min, 取出在 PLM 下观察结晶形态。

DSC 测试: 氮气流下以 10 °C / min 的升温速率升温至 220 °C, 保温 5 min 消除热历史, 然后以 10 °C / min 的降温速率降至室温, 再以 10 °C / min 的升温速率升温至 220 °C。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为 RNS-A 及 $\text{SiO}_2\text{-G0.5} \sim \text{SiO}_2\text{-G3.0}$ 的红外光谱图。由图 2 可以看出, 以胺基为端基的 $\text{SiO}_2\text{-}$

G1.0, SiO₂-G2.0, SiO₂-G3.0 等整代产品的红外光谱图与 RNS-A 的红外光谱图相比,在 1550 cm⁻¹ 出现了酰胺 II 谱带 C—N 键伸缩振动吸收峰。在以酯基为端基的 SiO₂-G0.5, SiO₂-G1.5, SiO₂-G2.5 等半代产品的红外光谱图中,在 1740 cm⁻¹ 出现的吸收峰证明了酯键的存在。以上分析表明,通过重复迈克尔加成反应和酯基的酰胺化反应,成功地将 PAMAM 型树枝状大分子接枝到 SiO₂ 表面。SiO₂ 表面树枝状大分子的接枝率和胺基含量见表 1,胺基含量随着代数的增加而增加,但是实验值要低于理论值。这是由于随着树形大分子代数的增长,空间位阻也逐渐增大,阻碍了下一步反应的进行。同时,在以甲酯基为端基的半代产品的酰胺化反应过程中,乙二胺分子中的一个胺基除与一个甲酯基发生酰胺化反应外,同时,另一端胺基还可能与分子内或分子间的另一个甲酯基发生反应,得到交联产物,从而使代数增长终止,这同样会减少产物中的胺基含量。实验中得到的并非是完整规整的树枝状大分子,而是类似于树形的支化大分子。

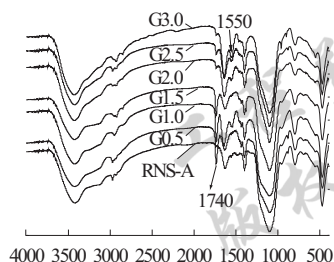


图2 RNS-A 及 SiO₂-G0.5~SiO₂-G3.0 的 FTIR 谱图

表1 SiO₂ 表面树枝状大分子的接枝率和胺基含量

试样种类	接枝率 / %	表面胺基含量 / (mmol · g ⁻¹)
RNS-A	29.95	1.710
SiO ₂ -G1.0	5.44	1.949
SiO ₂ -G2.0	17.70	2.486
SiO ₂ -G3.0	35.53	3.268

2.2 力学性能与黏度分析

表 2 列出了 PA12 和 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能和黏度测试结果,其中复合材料中纳米 SiO₂ 的含量都是 0.25%。可以看到复合材料的缺口冲击强度较纯 PA12 的高。拉伸强度变化不大,弯曲强度和断裂伸长率都呈下降趋势。分子链枝化程度增加,可使分子之间的距离增加,分子间的作用力减小,因而高聚物的拉伸强度会降低,但冲击强度会提高。

由表 2 可见,在加入不同代数的 SiO₂ 之后,复合材料的黏度呈下降趋势。SiO₂ 表面接枝有树枝

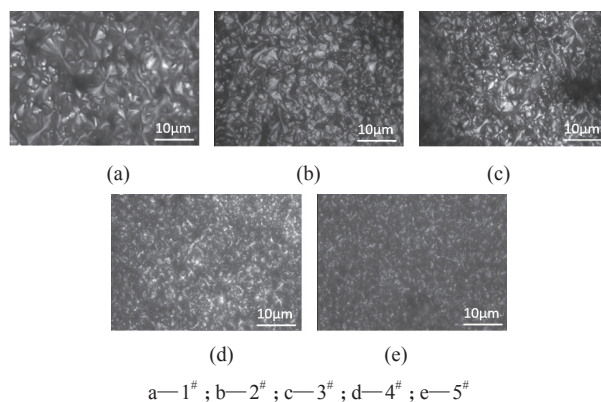
化的结构,随着代数的增加,表面的胺基量增加,十二内酰胺开环聚合,分子链接到表面胺基上,形成的支链增多,链端在空间的排布比线性分子更为紧密,使支化分子在溶液中的尺寸小于相近分子量的线性分子,从而使相对黏度降低。

表2 PA12, PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能和相对黏度

试样编号	试样种类	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	断裂伸长率 / %	相对黏度
1 [#]	PA12	6.8	48	36	80.46	2.37
2 [#]	PA12 / RNS-A	7.9	46	32	76.34	2.05
3 [#]	PA12 / SiO ₂ -G1.0	7.7	46	28	73.59	1.99
4 [#]	PA12 / SiO ₂ -G2.0	11.4	48	33	59.19	1.90
5 [#]	PA12 / SiO ₂ -G3.0	7.2	44	29	53.40	1.85

2.3 PLM 分析

不同代数树枝化 SiO₂ 制得的 PA12 / 纳米 SiO₂ 结晶形态的 PLM 照片分别示于图 3a~3e。可以看到在相同的结晶条件下, PA12 球晶尺寸较大,球晶之间的界面比较清晰,加入 RNS-A 和不同代数的纳米 SiO₂ 后材料形成不太完整的球晶,随着代数的增加,球晶数目增多,且尺寸愈来愈小。原因有两方面,其一,纳米粒子的加入对 PA12 的结晶起到异相成核作用,能够快速形成大量晶核,较快地完成结晶;其二, SiO₂ 表面的胺基与 PA12 基体通过化学键或氢键连接,增加了 SiO₂ 与 PA12 之间的相互作用,对 PA12 分子排入晶格起到阻碍作用,使得难于形成结构完整的球晶。



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]

图3 PA12 和 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的 PLM 照片

2.4 DSC 分析

图 4 是 PA12 和 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的二次熔融 DSC 曲线。从熔融曲线可以看到, PA12 及其复合材料的熔融峰为单一熔融峰, PA12 的熔点近 180 ℃,加入纳米 SiO₂ 后,熔融峰向低温方向偏移。纳米 SiO₂ 在 PA12 基体中起到了成核剂的作用。

用,使晶粒细化,结晶完整性不如纯 PA12 (见图 3),因此熔点有所降低。PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的 DSC 数据列于表 3,与 PA12 相比,复合材料熔点略有降低,但是变化较小。其中 T_c 为结晶温度, ΔT_c 为过冷度。

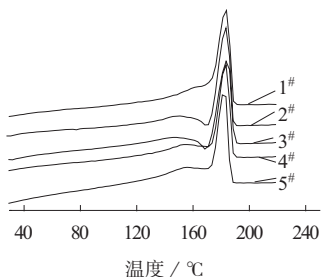


图 4 PA12 及 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的二次熔融曲线

表 3 PA12 及 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的 DSC 数据 / °C

试样编号	T_m	T_c	ΔT_c
1 [#]	179.2	144.0	35.2
2 [#]	179.2	145.4	33.8
3 [#]	178.5	145.8	32.7
4 [#]	178.2	146.3	31.9
5 [#]	177.9	146.6	31.3

图 5 为 PA12 和 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的冷却结晶 DSC 曲线。由图 5 可知,纳米 SiO₂ 微粒的加入使 PA12 的结晶温度提高,随着代数的增加有逐渐升高的趋势。纳米 SiO₂ 作为成核剂,诱导 PA12 异相成核结晶,使结晶更为容易,在较高温度下即可发生。复合材料的过冷度较 PA12 有所减小,有利于复合材料在加工成型过程中快速结晶,提高材料性能。

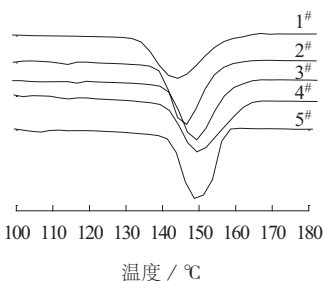


图 5 PA12 及 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料的冷却结晶曲线

西格里集团新型热塑性相容碳纤维正式投产

全球领先的碳素相关产品制造商之一西格里集团 (SGL Group – The Carbon Company) 近日宣布,其新型热塑性相容碳纤维于苏格兰 Muir of Ord 生产基地正式投入生产。

西格里集团碳纤维与复合材料业务部市场营销副总裁 Peter Weber 表示:“目前,新一代碳纤维产品正在热塑性塑料领域兴起。我们的新型大丝束碳纤维产品 SIGRAFIL® C 50k 之前已在巴黎 JEC 欧洲复合材料展上成功亮相。展会结束后,首批订单便纷至沓来。”投产初期阶段将主要处理

3 结论

以表面含胺基的 SiO₂ 为反应活性中心,通过迈克尔加成反应和酰胺化反应合成了一系列不同代数的 SiO₂ 锚合聚酰胺-胺型树枝状大分子,由红外光谱证实了半代和整代产品的合成。将其加入十二内酰胺开环聚合反应中,以原位聚合的方法制备了一系列的 PA12 / 纳米 SiO₂ 复合材料。结果表明,二氧化硅表面树枝状大分子的接枝率随着代数的增加而提高,但实际接枝率低于理论值。复合材料的缺口冲击强度较 PA12 的高,拉伸强度变化不大。随着 SiO₂ 支化度的提高,复合材料中球晶数目增多,但变得较不完善,熔点逐渐下降,结晶温度有所提高, SiO₂ 在材料中起到成核剂的作用。

参考文献

- [1] Lu Hong, Wang Hailun, Zheng Anna, Xiao Huining, et al. Hybrid poly(ethylene terephthalate) / silica nanocomposites prepared by in-situ polymerization[J]. Polymer Composites, 2007, 28(1):42-46.
- [2] Zang Chunhong, Zhang Milin, Cao Hailin, et al. Synthesis and properties of a novel isomeric polyimide / SiO₂ hybrid material[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3-4):380-389.
- [3] Liu Xiaoxia, Dou Yuqian, Wu Jian, et al. Chemical anchoring of silica nanoparticles onto polyaniline chains via electro-copolymerization of aniline and N-substituted aniline grafted on surfaces of SiO₂ [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(14):4 693-4 698.
- [4] Zhang Lei, Zhang Danfeng, Jin Yanli, et al. Determination of the modified effect of nano-sio₂ by titration in nonaqueous phase[J]. Inorganic Materials, 2006, 42(1):35-38.
- [5] Ruan Wenhong, Mai Yuliang, Wang Xianhou, et al. Effects of processing conditions on properties of nano-SiO₂ / polypropylene composites fabricated by pre-drawing technique[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(13):2 747-2 756.
- [6] Zhang Lei, Zhang Danfeng, Jin Yanli, et al. Surface modification of nano-SiO₂ by in situ grafted polymerization of butyl methacrylate[J]. Inorganic Materials, 2006, 42(1):39.

来自汽车行业的订单。

热塑性碳纤维复合材料结合了碳纤维特性和热塑性塑料的独特加工优势。该产品易成型,可循环利用,生产周期短,从而为批量生产开创了新的可能性。只有将碳纤维与热塑性基体进行充分粘合,才可确保热塑性部件能完好继承碳纤维的高强度、硬度等特性,此次新开发的纤维正具有如此特性。为此,西格里开发出了一种新型的上浆系统。此外,其它上浆系统,如专为高温应用所设计的上浆系统亦处于开发阶段。

(工程塑料网)