



荧光纳米 SiO₂-等规聚丙烯复合材料的 制备及其球晶的形态表征

谢辉杰, Goran Ungar, 刘咏松
(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 为研究染色纳米颗粒在等规聚丙烯中的分布, 观察球晶生长过程中染色剂的分布及再分布情况, 系统探究染色剂在球晶边缘的汇聚现象。合成不同粒径接枝荧光分子的纳米二氧化硅(SiO₂), 并将其加入聚丙烯(iPP)中, 通过冷冻干燥法制备了荧光 SiO₂/iPP 纳米复合材料, 并利用荧光显微镜(FM)在线观察 SiO₂/iPP 纳米复合材料结晶过程中 SiO₂ 纳米粒子的二维扩散过程。结果表明: 荧光 SiO₂ 纳米粒子能追踪染色剂在球晶边界的聚集行为; 经荧光强度统计, SiO₂ 选择性分散在 iPP 球晶之间的无定形区, 最终汇聚在球晶边界。该研究可为聚合物纳米复合材料改良提供一定的参考。

关键词: 聚丙烯复合材料; 纳米 SiO₂; 形态观察; 球晶

中图分类号: O622.46

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)01-0017-08

Preparation of fluorescent nano-SiO₂-isotactic polypropylene composite and morphological characterization of spherulite

XIE Huijie, GORAN Ungar, LIU Yongsong

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to study the distribution of dyed nanoparticles in isotactic polypropylene, the distribution and redistribution of dyes during spherulite growth were observed, and the convergence of dyes at the edge of spherulites was systematically investigated. Nano-silica (SiO₂) with different particle size grafted with fluorescent molecules was synthesized and added into polypropylene (iPP). Fluorescent SiO₂/iPP nanocomposites were prepared by freeze-drying method. Fluorescence microscopy (FM) was used to observe the two-dimensional diffusion process of SiO₂ nanoparticles during crystallization of SiO₂/iPP nanocomposites online. The results show that the fluorescent SiO₂ nanoparticles can track the aggregation behavior of the dye at the spherulitic boundary. It was found by fluorescence intensity statistics that SiO₂ was selectively dispersed in the amorphous region between iPP spherulites and finally concentrated at spherical boundaries. This study can provide certain reference for improving polymer nanocomposites.

Key words: polypropylene composite; nano-SiO₂; morphological observation; spherulite

收稿日期: 2019-05-26 网络出版日期: 2019-11-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(21674099)

作者简介: 谢辉杰(1993-), 男, 福建龙岩人, 硕士研究生, 主要从事荧光纳米颗粒在聚合物中荧光显微分布方面的研究。

通信作者: GORAN Ungar, E-mail: g.ungar@zstu.edu.cn

0 引言

常见的聚合物材料,如聚丙烯、聚乙烯、尼龙、聚酯等,在人们的日常生活中扮演着愈加重要的角色。然而,由于这些材料本身存在一些不足,如力学性能和尺寸稳定性较差,这在一定程度上限制了其发展和应用。有研究发现^[1-2],在聚合物材料中加入具有特殊性质的纳米颗粒,可以有效提升聚合物制品的性能,并赋予其某些特殊的性质,这对新型多功能材料的发展具有重要意义。

自Frederich和Defor提出球晶边界是裂纹形成的重要部位之后^[3-4],除Calvert等研究了染色剂在球晶生长过程中分布情况之外^[5-6],长期以来少有相关研究。边界裂纹现象不仅关乎材料的性能,更会影响染色剂的分布。荧光标记的纳米颗粒是十分有效的追踪观测手段,结合荧光显微镜,将有望观测到球晶边缘的形貌和染色剂的分布。单一染色剂或纳米颗粒的添加只能在一定程度上对球晶形貌进行观测,缺少二者在球晶中的迁移、分散统计。目前,采用荧光接枝 SiO_2 纳米颗粒,通过的成核作用改变球晶的生长形态来改良聚丙烯(iPP)材料性质的研究引起了研究者的密切关注。通过自身接枝的荧光剂对纳米 SiO_2 进行实时追踪是观测荧光剂的迁移、分散状态常用的方法。Lee等^[7]采用两种合适的染料,即用于亲水性聚环氧乙烷(PEO)等聚合物的异硫氰酸荧光素(FITC)和疏水性聚合物的尼罗红(Nile Red, NR),成功制备了二维及三维成像所需要的原始共混物。实现染色纳米颗粒在聚合物中的在线二维成像有着重要的意义。众多纳米颗粒复合材料的研究应用中^[8-11],如:在聚合物基体中嵌入中空纳米颗粒以实现药物、农用化学品的运输缓释,纳米颗粒在机械、光电、传感性能上对传统聚合物材料的改良^[12-15],都需要通过对二维形态演变及荧光强度统计,理解添加剂在半结晶聚合物复杂层次中的分布。而建立三维成像,更能表征大块聚合物在实际生产中的状态。

本文对染色剂链接纳米颗粒合成进行介绍,完整地提出了一定尺寸荧光纳米的合成制备方法,并尝试对聚丙烯球晶生长过程进行在线拍摄,观察球晶的生长过程、球晶生长变化、荧光纳米 SiO_2 颗粒的迁移,以及在球晶边缘的汇聚行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丙烯(iPP-5),购自杭州钱程科技有限公司;

L-精氨酸、间二乙胺基苯酚和1,6-二羟基萘,均为分析纯,购自上海阿拉丁试剂有限公司;正硅酸四乙酯(TEOS)、三乙氧基硅烷和超干甲醇,均为分析纯,购自上海萨恩化学技术有限公司。

Bruker Avance II DMX 400 核磁共振仪(布鲁克科技有限公司),BX-53 生物显微镜(奥林巴斯有限公司),Mettler HS82 显微热台(梅特勒-托利多有限公司),Hitachi H-8100 IV 透射电镜(日立高新技术公司)。

1.2 染色剂链接纳米 SiO_2 颗粒以及参杂聚丙烯的合成

1.2.1 纳米 SiO_2 颗粒(NPs)的合成^[16-17]

将15 mL TEOS、30 mL 去离子水、91 mg L-精氨酸、10 mL 环己烷加入到圆底烧瓶中,在60℃、300 r/min的反应条件下搅拌反应48 h,初步得到大小均一、尺寸约35 nm的 SiO_2 颗粒。通过高度离心机进行离心,将纳米颗粒富集在离心管底部,并用乙醇和去离子水分别多次洗涤,除去纳米颗粒中所残留的环己烷和L-精氨酸,保证样品的纯净,最后于红外灯下干燥后用透射电镜表征确定尺寸。取0.5~1.0 g 35 nm SiO_2 颗粒在少量去离子水中超声3 h,保证纳米颗粒均匀分散在溶液中,取91 mg L-精氨酸、15 mL TEOS和15 mL 去离子水置于圆底烧瓶中,再加入分散好的35 nm SiO_2 颗粒,在60℃、300 r/min的条件下反应3 d。如此循环几次后,保证每次投入下一步生长的纳米颗粒分散均匀且尺寸均一,最终通过控制反应时间可获得200 nm的 SiO_2 颗粒。用透射电镜表征其尺寸,在制备过程中,每一步尺寸的均一性在确定后才将其投入下一步反应。

1.2.2 染色剂Nile-red的合成^[18]

完整的Nile-red合成路线如图1所示。取6.0 g间二乙胺基苯酚溶解于13 mL HCl和8 mL 去离子水的混合溶液中,充分搅拌后,在0℃下滴加2.5 g 亚硝酸钠溶液(即0.036 mol于18 mL 去离子水),滴加时间约40 min,然后保持温度在0~5℃继续反应3 h,反应结束后抽滤,接着50℃下真空干燥8 h。待干燥后取100 mL至200 mL加热沸腾的乙醇溶解产物,迅速降温至40℃,开始缓慢滴加乙醚,直至重结晶开始,停止滴加并放入冰箱冷藏室冷藏24 h,最后抽滤干燥后得到粗产物化合物1,化合物1为暗黄色固体(4.9 g,产率为70%)。

在250 mL的圆底烧瓶中加入1.0 g化合物1和725 mg 1,6-二羟基萘,溶于100 mL干燥的

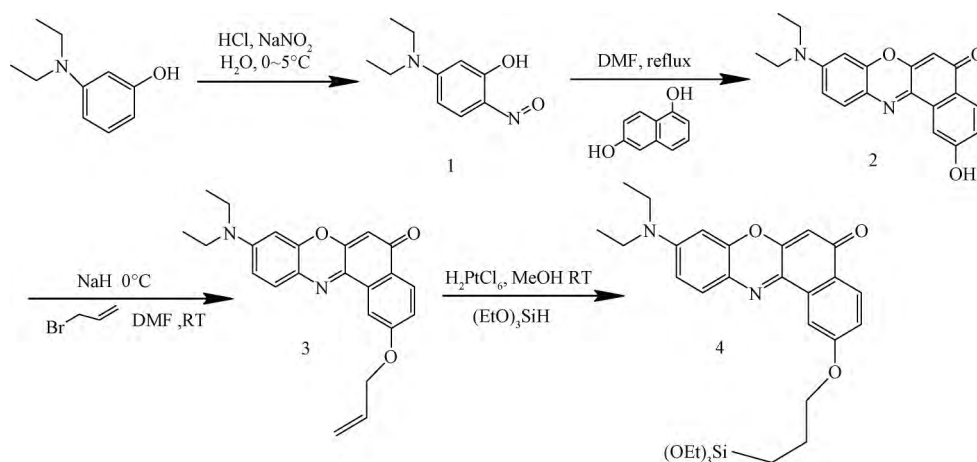


图 1 化合物染色剂链接硅烷合成路线

DMF 中,加热回流 4.5~5.5 h,反应结束,减压蒸馏除去溶剂,60 °C 真空干燥 8 h。粗产物为暗紫色固体,混合物用硅胶柱分离,洗脱剂为乙酸乙酯/二氯甲烷(体积比 $v/v=1/4$),取硅胶柱中红色荧光强烈的产物,蓝色、黄色荧光物质均为杂质,最终得到墨绿色固体(1.5 g,产率为 60%)。化合物 2:¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 室温) δ (ppm): 10.46 (1H, br, OH), 7.95 (1H, d, 4-H), 7.88 (1H, d, 1-H), 7.58 (1H, d, 11-H), 7.10 (1H, dd, 3-H), 6.80 (1H, dd, 10-H), 6.64 (1H, d, 8-H), 6.15 (1H, s, 6-H), 3.49 (4H, q, N(CH₂CH₃)₂) and 1.20 (6H, t, N(CH₂CH₃)₂)。

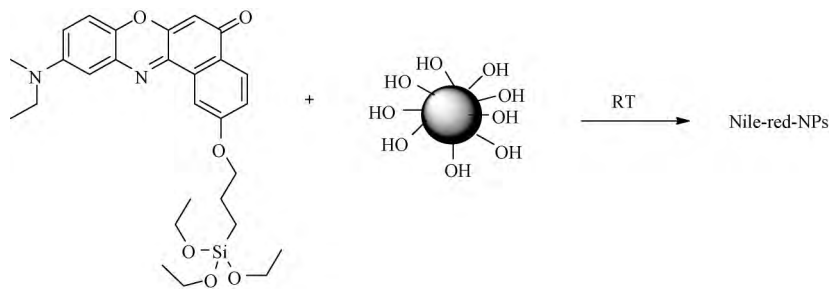
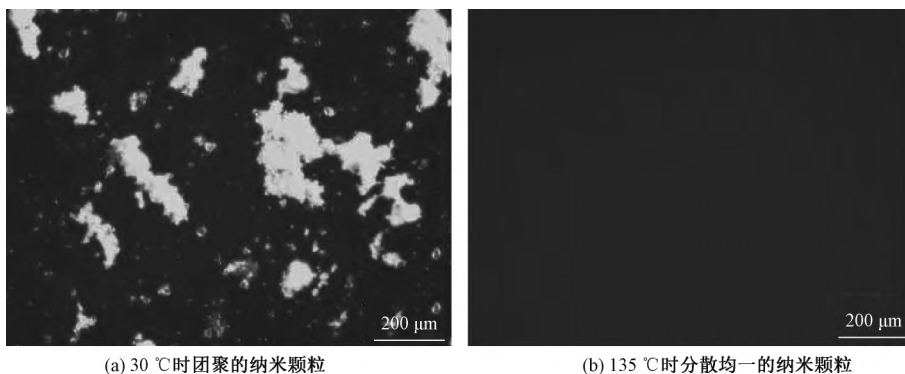
取 500 mg 化合物 2 于 50 mL 圆底烧瓶中,在 0 °C 的条件下,加入 15 mL DMF,66 mg NaH,搅拌约 30 min,直至不再生成烟气,加入 0.5 mL 溴丙烯,搅拌数分钟后,反应置于室温下进行 3~4 h,直到硅胶板显示反应物消耗完全。反应结束后,用 1 mL 饱和氯化铵溶液淬灭。产物用 45 mL 去离子水稀释,用(5×10 mL)三氯甲烷萃取,萃取液再用(5×15 mL)去离子水洗涤,15 mL 饱和氯化钠溶液洗涤,最后用无水硫酸镁除水、抽滤。所得到的产物用减压蒸馏去除溶剂,得到紫黑色粗产物,用硅胶柱分离提纯产物,洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯($v/v=5/3$),最终得到产物化合物 3,墨绿色固体(200 mg,产率为 35.7%)。化合物 3:¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 室温) δ (ppm): 8.21 (1H, d, 4-H), 8.06 (1H, d, 1-H), 7.59 (1H, d, 11-H), 7.17 (1H, dd, 3-H), 6.65 (1H, dd, 10-H), 6.45 (1H, d, 8-H), 6.29 (1H, s, 6-H), 6.1 (1H, m, OCH₂CH=CH₂), 5.49 (1H, d, OCH₂CH=CH₂), 5.33 (1H, d, OCH₂CH=CH₂), 4.73 (2H, d, OCH₂CH=CH₂), 3.45 (4H, q, N

(CH₂CH₃)₂), 1.25 (6H, t, N(CH₂CH₃)₂)。

在 50 mL 干燥的圆底烧瓶中加入 80 mg 化合物 3,然后加入 20 mL 超干甲醇进行溶解,实验过程中接冷凝管抽真空后,并加氮气进行保护。加热搅拌数分钟后,加入 15 mg H₂PtCl₆(溶于几滴异丙醇中),10 min 后加入 0.7 g 三乙氧基硅烷。观察到由于硅烷的链接,反应溶液从深紫色迅速转变为棕色。颜色转变后停止加热,圆底烧瓶用锡箔纸包裹覆盖,反应置于暗处室温下快速搅拌 36 h。反应结束迅速进行过滤、减压蒸馏去除溶剂,得到化合物 4,即带有三乙氧基硅烷链的染色剂尼罗红(Nile-red),烧瓶用锡箔纸包裹并密封置于干燥箱内保存或直接与纳米颗粒链接。

1.2.3 目标化合物 5 的合成^[19]

染色剂与纳米 SiO₂ 链接合成如图 2 所示。取纳米 25 mg SiO₂ 颗粒,在 100 mL 乙醇/去离子水混合溶液中(体积比 $v/v=9/1$)对干燥的纳米颗粒进行活化,在室温下快速搅 1 h,进行超声分散 2 h,在快速搅拌 1 h 后活化完成,高速离心之后在离心管底部得到纳米颗粒,加少量超干甲醇进行超声分散 2 h,保证纳米颗粒均匀分散在溶液中,分散好的纳米颗粒加入到带有三乙氧基硅烷链的尼罗红染色剂中(化合物 4),加入 50 mL 超干甲醇,锡箔纸包裹覆盖置于暗处反应 3 d。反应结束后高速离心收集纳米颗粒于离心管中,移除染色剂,每次加入适量甲醇,然后超声分散,重复以上操作直至最后一次离心上清液透明澄清,且上清液在荧光显微镜下无荧光,得到目标产物 5(Nile-red-NPs),重复以上操作最终得到 35 nm 和 200 nm 的 Nile-red-NPs,如图 3 所示,在 30 °C 下,纳米颗粒团聚,呈现强烈的荧光,表明染色剂已经成功接枝到纳米粒子上,在升温至 135 °C 时(如图 1(b)),纳米粒子能够很好地分散,荧光强度分布均匀,能够投入下一步反应使用。

图2 染色剂与纳米 SiO_2 链接的合成路线图3 Nile-red- SiO_2 -NPs 的荧光显微镜照片

1.2.4 目标化合物6的合成

取 10 mg 35 nm 的化合物 5(Nile-red-NPs)于少量的超干甲醇中超声分散,超声 2 h 后加入 250 mg 聚丙烯,25 mL 对二甲苯,搅拌加热至完全融化后,快速倾倒入液氮中急速冷冻,取出后立即进行真空冷冻干燥 2 d,直至溶剂完全除去。取 11 mg 200 nm 的化合物 5(Nile-red-NPs)于少量超干甲醇中超声分散,分散 2 h 后加入 240 mg 聚丙烯和 25 mL 对二甲苯,搅拌加热至融化后依然采用液氮急速冷冻、真空冷冻干燥 2 d。最后得到 35 nm Nile-red-iPP 和 200 nm Nile-red-iPP,为淡紫色固体。

1.2.5 试样的制备及参数设定

取少量样品在载玻片上融化,盖上盖玻片并适当按压,所得厚度分布均匀为合适样品。冷却至室温后,工作热台设定程序温度,初始温度为 30 °C,以 10 °C 每分钟开始加热至 180 °C,180 °C 恒温 1 h 以消除样品热历史。每分钟 10 °C 降温,分别降温至 120、125、135 °C 时开始采集拍摄。单组样品所有的照片拍摄条件都保持一致,曝光强度,室内可见光源的控制等,为防止热降解,每个样品试用不超过两次。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 生长尺寸的影响因素讨论

图 4 为不同尺寸的纳米 SiO_2 颗粒。实验所需两种尺寸的纳米 SiO_2 颗粒,由原硅酸四乙酯在 L-

精氨酸催化下缓慢释放硅原子,在水和环己烷的溶液环境中搅拌逐渐生长。纳米粒子尺寸须保持均一性,对 35 nm 的纳米 SiO_2 颗粒来说,其尺寸相差不超过 ± 2 nm,而对 200 nm 的纳米 SiO_2 颗粒而言,其尺寸相差不超过 ± 10 nm(如图 4)。通常,尺寸较为均一的产物(如图 5(a))才能投入下一步尺寸生长或链接染色剂,最后与聚合物共混,尺寸相差过大的纳米粒子(如图 5(b)所示)则不可被采用所示。实验总结后发现,采用尺寸合适,反应液体积最好超过烧瓶容积的一半,且采用磁力较好的磁子,保证反应液得到充分的搅拌,能得到尺寸均一的纳米颗粒。

2.2 Nile-Red-NPs-iPP 在荧光显微镜下的球晶观察

图 6 为 35 nm NPs-Nile-red 样品在 120、125 °C 和 135 °C 下的荧光显微镜照片。由图 6(a)可知,球晶生长极快,成核密度高,显微镜采用最短拍摄间距进行拍照采集。如图 6(b)~(c)所示,在 125 °C 和 135 °C 时,球晶生长速率明显缓慢下来,且球晶的半径增大,说明纳米 35 nm 尺寸的 SiO_2 粒子在聚丙烯中成核剂的作用十分明显。虽然图 6(a)~(c)都能反映出荧光纳米颗粒在聚丙烯中的分布,从最开始的荧光均匀分布,显微镜中的样品荧光强度均一稳定,随着球晶的生长逐渐的分散开来。图 6(a)显示,在 120 °C 时,球晶成核速率过快,且形态纹理、细节上不够清晰,不利于观察拍摄。在实际拍摄中可以明显的观察到荧光纳米颗粒的在玻璃态中的流

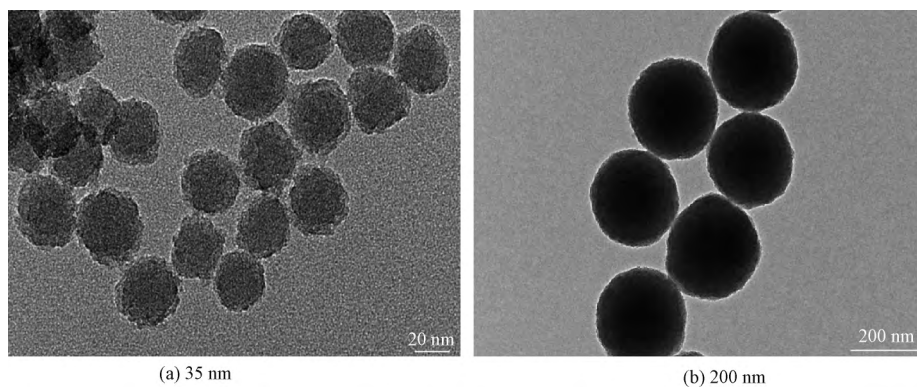
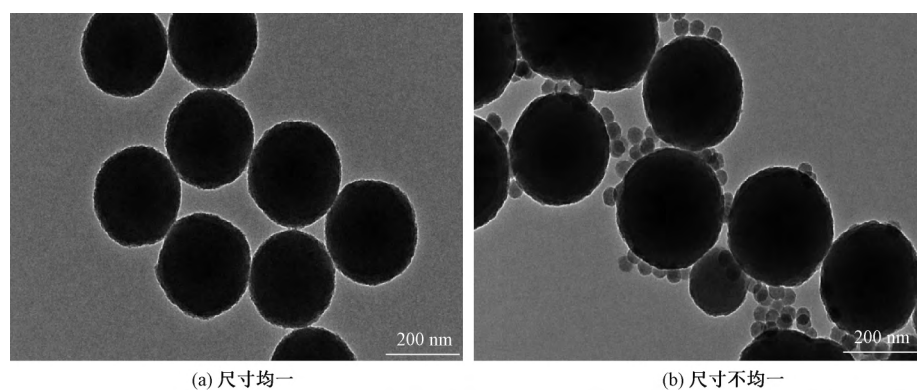
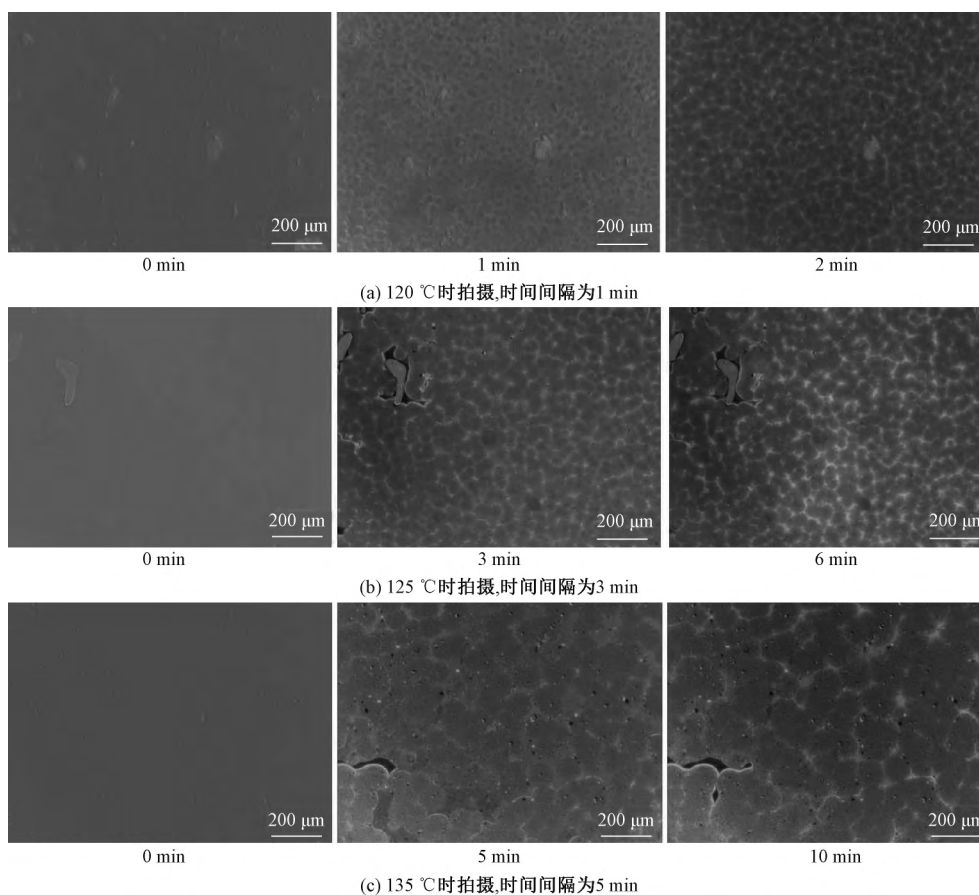
图 4 不同尺寸 SiO_2 颗粒的 TEM 图图 5 纳米 SiO_2 的 TEM 图

图 6 不同温度下 35 nm-NPs-Nile red-iPP 样品的荧光显微图

动,即聚丙烯中不结晶的组分。在 135 °C 时,可以清晰的观察到,随着球晶的尺寸增大到生长完成,最后荧光纳米粒子集中在球晶与球晶的接触部分,有着异常明显的荧光。在 200 nm NPs-Nile-red 样品中(图 7),图 7(a)显示,在 120 °C 时,球晶生长依旧十

分迅速,但在同样温度下,球晶形貌较 35 nm 样品形态纹理更为清晰,图 7(b)~(c)显示,之后的 125、135 °C 时的聚丙烯球晶生长速率也同样的放缓,在球晶与球晶的接触缝隙也观察到了明显的荧光纳米颗粒聚集。

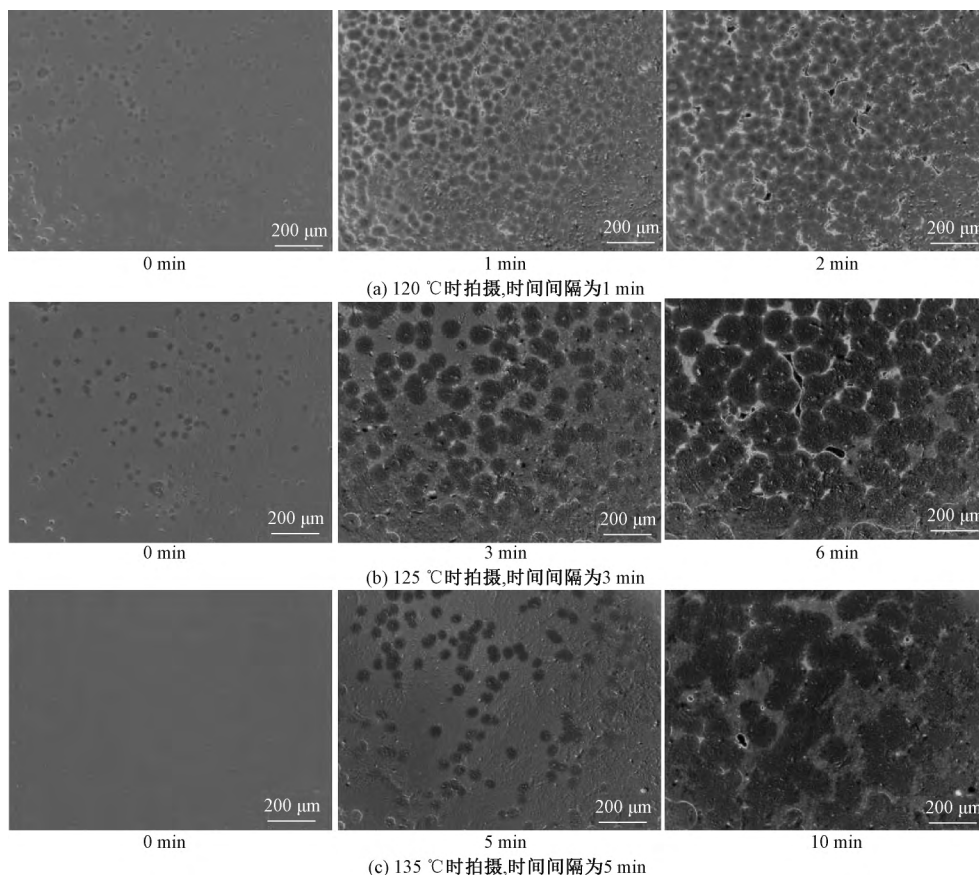


图 7 不同温度时 200 nm NPs-Nile red-iPP 样品的荧光显微图

图 8 为 NPs-Nile red-iPP 样品的荧光强度扫描图,可知随着时间的增加,球晶生长过程中,样品荧光强度不断减弱,一方面是由于样品暴露在激光束下产生的荧光猝灭,这个因素可由后期控制时间、曝光强度作参照经行背景扣除,还原实际样

品中的荧光衰减。在 35 nm 和 200 nm 共混 iPP 中,都产生了荧光强度的减弱,在球晶生长的过程中,染色纳米颗粒不断地被向外排斥,球晶内部的荧光强度减弱,再分布的过程在两种尺寸中均有体现。

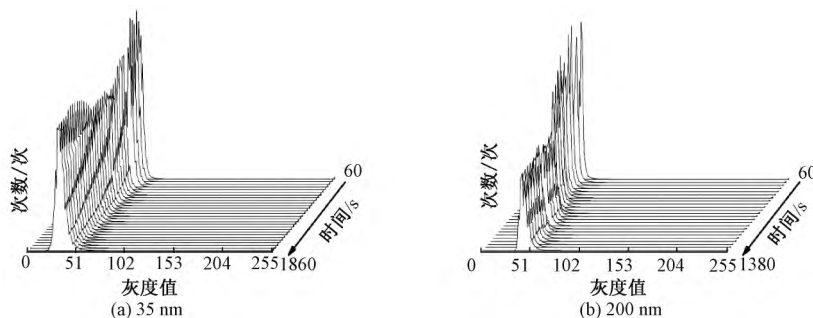


图 8 NPs-Nile red-iPP 样品的荧光强度图(135 °C)

图 9 为 NPs-Nile red-iPP 样品球晶荧光强度变化对比图,图中 A、B 分别代表球晶的边界。从图 9(a)和图 9(b)可知,沿着球晶直径方向测量内外荧

光强度的差异,边缘部分的强度明显高于球晶内部,在边缘部分呈峰值,实际观察中能发现异常明亮的荧光,从荧光强度上分析,反映了纳米颗粒的浓度,

即两种尺寸在球晶生长时被排斥的效果。从曲线分析可知 35 nm NPs-Nile red-iPP 样品在测量时能观测到边缘荧光强于球晶内部,但从图 9(a)中的曲线可知强度差异并不大。200 nm NPs-Nile red-iPP

在观测时,所呈现的差异较大,球晶内部荧光非常明显弱于边缘部分,反映聚丙烯对两种尺寸的纳米粒子的不同排斥能力,从观测球晶形貌,追踪形态变化的角度来考虑,200 nm 的颗粒要优于 35 nm 的 SiO_2 颗粒。

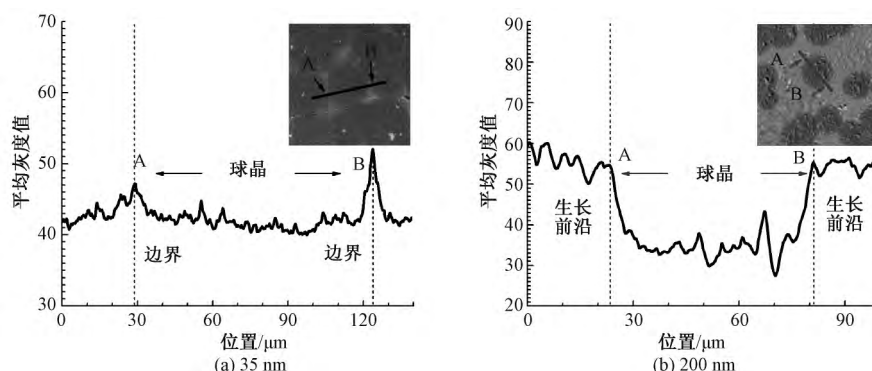


图 9 NPs-Nile red-iPP 样品球晶荧光强度变化对比图

3 结 论

本文详细介绍了兼容性荧光标记纳米粒子的合成制备,将其引入到用途广泛的聚丙烯中,采用荧光显微镜观察球晶生长形貌,在线拍摄了染色纳米颗粒的分散情况,经荧光强度统计、球晶形貌分析,结论如下:

a)改良染色剂 Nile red 能与纳米 SiO_2 较好的接枝,荧光强度适中,易于均一分散在聚合物中。

b)通过真空冷冻干燥法合成的 NPs-Nile red-iPP 样品,纳米颗粒团聚作用较小,荧光强度分布均匀,不同尺寸差异在荧光显微镜下对比明显。

c)在线拍摄了荧光纳米颗粒在球晶边缘的汇聚行为,对该行为的荧光强度分析,确定 200 nm 的 SiO_2 更加适合聚合物球晶的形貌观察。

参考文献:

- [1] 朱方,李庆硕,田华丽,等. 表面结构不同的纳米二氧化硅原位改性聚甲醛的研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(2): 37-43.
- [2] 常海波,张予东,王建华,等. 纳米 SiO_2 /聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的制备和力学性能[J]. 化学研究, 2014, 25(1):45-48.
- [3] Lin L, Argon A S. Structure and plastic deformation of polyethylene[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29 (2): 294-323.
- [4] Ford J R, Bassett D C, Mitchell G R, et al. Morphology of a main chain liquid crystal polymer containing semi-flexible coupling chain [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 1990, 180(2): 233-243.

- [5] Calvert P D, Ryan T G. Redistribution of impurities in crystallizing polymers[J]. Polymer, 1978, 19(6): 611-616.
- [6] Ryan T G, Calvert P D. Diffusion and annealing in crystallizing polymers[J]. Polymer, 1982, 23(6): 877-883.
- [7] Lee E, Hong J Y, Ungar G, et al. Crystallization of poly(ethylene oxide) embedded with surface-modified SiO_2 nanoparticles[J]. Polymer International, 2013, 62 (7): 1112-1122.
- [8] Yang S G, Zhang Z C, Zhou D, et al. Flow and pressure jointly induced ultrahigh melting temperature spherulites with oriented thick lamellae in isotactic polypropylene [J]. Macromolecules, 2015, 48(16): 5834-5844.
- [9] Yang S G, Zhang Z C, Zhang L Q, et al. Unexpected shear dependence of pressure - induced γ -crystals in isotactic polypropylene[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6 (25): 4588-4596.
- [10] Yang S G, Ma Z, Lei J, et al. A criterion for flow - induced oriented crystals in isotactic polypropylene under pressure [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(23): 1700407-1700416.
- [11] Yang S G, Chen Y H, Deng B W, et al. Window of pressure and flow to produce β -crystals in isotactic polypropylene mixed with β -nucleating agent [J]. Macromolecules, 2017, 50(12): 4807-4816.
- [12] Weir M, Boothroyd S, Johnson D, et al. Distortion of chain conformation and reduced entanglement in polymer - graphene oxide nanocomposites [J]. ACS Macro Letters, 2016, 5(4): 430-434.
- [13] Yang Y, He J, Li Q, et al. Self-healing of electrical damage in polymers using superparamagnetic nanoparticles[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14

- (2): 151-155.
- [14] Zhao D, Gimenez-Pinto V, Jimenez A M, et al. Tunable multiscale nanoparticle ordering by polymer crystallization[J]. ACS Central Science, 2017, 3(7): 751-758.
- [15] Gaur M S, Indolia A P, Rogachev A A, et al. Influence of SiO₂ nanoparticles on morphological, thermal, and dielectric properties of PVDF[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 122(3): 1403-1416.
- [16] Chen Z H, Hwang S H, Zeng X B, et al. Solvent diffusion in polymer-embedded hollow nanoparticles studied by in situ small angle X-ray scattering [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(32): 21663-21671.
- [17] Yokoi T, Wakabayashi J, Otsuka Y, et al. Mechanism of formation of uniform-sized silica nanospheres catalyzed by basic amino acids [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(15): 3719-3729.
- [18] Martin-Brown S A, Fu Y, Saroja G, et al. Single-molecule studies of diffusion by oligomer-bound dyes in organically modified sol-gel-derived silicate films[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(2): 486-494.
- [19] Kickelbick G, Holzinger D, Ivanovici S. Organically Functionalized Silica Nanoparticles [M]. Vienna: Springer, 2008: 127-133.

(责任编辑:刘国金)