

两亲性纳米 SiO_2 复合材料的合成

贾忠琦, 李晓萱, 肖正辉, 王文平, 曹楠楠

(合肥工业大学 化工学院, 合肥 230009)

摘 要: 以 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷改性过的纳米 SiO_2 作为原料, 通过季铵化反应得到两亲性的纳米 SiO_2 复合材料. 利用傅里叶红外 (FTIR)、热失重分析 (TGA)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等检测手段研究了合成材料的结构; 通过透射电镜 (TEM) 对合成的尺寸及微观形貌进行了分析; 利用其在水/甲苯混合体系中的分散探讨了合成材料的两亲性. 结果表明, 合成的纳米 SiO_2 复合材料表面接枝的有机成分约为 11wt%, 该纳米 SiO_2 复合材料具有很好的两亲性.

关 键 词: 纳米 SiO_2 ; 两亲性; 纳米复合材料; 表面改性

中图分类号: TQ127; O613

文献标识码: A

Synthesis of Amphiphilic Silica Nanocomposites

JIA Zhong-Qi, LI Xiao-Xuan, XIAO Zheng-Hui, WANG Wen-Ping, CAO Nan-Nan

(School of Chemical and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Silica modified by γ -glycidioxypropyltrimethoxysilane was used as precursor to prepare amphiphilic silica nanocomposites by quaterisation. The structure of the as-prepared products was characterized by means of fourier transform infrared (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Transmission electron microscopy (TEM) was used to characterize the morphology of the nanocomposites. The results showed that the content of the organic components at the silica surface calculated from TGA data was 11wt%. TEM provided direct evidence for the well amphiphilicity, and the same conclusion was confirmed by the photographs of the pristine SiO_2 and surface-modified SiO_2 nanocomposites in water/toluene mixed layers.

Key words: nano- SiO_2 ; surface modification; nanocomposites; amphiphilicity

中国铁路大提速对铁路铺设用砂浆的要求明显提高,在满足砂浆国际标准的前提下,要求更有效地增加铁路用砂浆的抗压强度. 纳米 SiO_2 是极其重要的无机材料之一,具有特殊的光学性能、光催化性能和流变性能,广泛应用于高分子复合材料、塑料、涂料、化妆品等领域^[1-3]. 鉴于纳米 SiO_2 具有良好的耐热性、耐压性^[4-5],且易于工业化生产,更适合应用于铁路、公路、桥梁等建筑领域. 然而,纳米 SiO_2 比表面积大、表面能极高,易于发生微粒团聚^[6-7],

难以与基料很好结合,导致纳米 SiO_2 所具有的特性没有得到应有的发挥. 以纳米 SiO_2 为材料制备具有两亲性的复合材料,提高其分散性,减少团聚^[8-9],已经得到了广泛的研究. 将两亲性纳米 SiO_2 复合材料作为铁路铺设用砂浆添加剂的研究鲜见报道.

本实验以纳米 SiO_2 为原料,对其表面进行功能化处理,合成出新型的复合材料,通过 FTIR、TGA、XPS 等手段对产物结构进行表征,并对其分散性进行了考察.

收稿日期: 2010-12-09; 收到修改稿日期: 2011-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(50673023) National Natural Science Foundation of China (50673023)

作者简介: 贾忠琦(1984-),女,硕士研究生. E-mail: jiazhongqi1210@yahoo.cn

通讯作者: 王文平,教授. E-mail: wap@hfut.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要试剂

3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTS), Aldrich 化学试剂有限公司, 纯度为 98%; 十二烷基-N,N-二甲基叔胺, 百灵威化学试剂有限公司, 纯度为 97%; 纳米 SiO_2 微粒, 南京海泰纳米材料有限公司, 粒径 20 nm, 使用前 120°C 下真空干燥 48 h; 甲苯, 国药集团化学试剂有限公司, 使用前在 CaH_2 存在下减压蒸馏. 其它未提及试剂均购于国药集团化学试剂有限公司, 使用前未经过进一步处理.

1.2 纳米 SiO_2 的表面接枝改性

合成路线如图 1 所示. 在 250 mL 的圆底烧瓶中依次加入 5 g 干燥的 SiO_2 微粒、7 mL GPTS 和 100 mL 甲苯, 超声分散 30 min. 体系在 80°C 并有 N_2 保护的条件下磁力搅拌回流反应 8 h, 高速离心分离得到产物. 上述产物用无水乙醇离心洗涤数次, 以除去物理吸附的 GPTS, 之后在 80°C 下真空干燥 5 h. 产物记为 SiO_2 -GPTS.

1.3 两亲性纳米 SiO_2 复合材料的合成

在三口烧瓶中加入 3 g SiO_2 -GPTS 微粒、过量的丙二酸和 100 mL N,N-二甲基甲酰胺, 超声分散 30 min, 在室温下磁力搅拌反应 6 h. 缓慢地向体系中加入 2.1 mL 环氧氯丙烷, 升温至 40°C 继续反应 4 h. 向反应混合物中逐滴加入适量的十二烷基-N,N-二甲基叔胺, 待滴加完毕, 升温至 80°C , 磁力搅拌下反应 4 h, 离心分离洗涤后, 真空干燥得浅黄色固体.

1.4 测试与表征

傅里叶红外吸收光谱测试(FTIR)采用 Avatar 360 ESP 型傅立叶变换红外光谱仪, 波长范围为

$4000\sim 400\text{cm}^{-1}$; 热失重分析(TGA)使用的仪器为 Perkin-Elmer TGA-7 型热重分析仪, 在 N_2 条件下测定, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围从室温到 800°C ; X 射线光电子能谱(XPS)测试采用 ESCALABMKII 电子能谱仪; 透射电镜(TEM)采用日本日立公司 Hitachi-800 型透射电子显微镜.

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 -GPTS 结构表征

纳米 SiO_2 表面存在大量的 $-\text{OH}$ 基团, 很容易与硅烷偶联剂 GPTS 中的 $-\text{OCH}_3$ 发生反应, 从而得到 SiO_2 -GPTS^[10-11]. 图 2(a)为纳米 SiO_2 的 FTIR 图谱, $1000\sim 1250\text{cm}^{-1}$ 附近为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰, 这在所有的 SiO_2 样品的 FTIR 图谱中都可以看到. 在 1638 和 3440cm^{-1} 附近的两个吸收峰表明: 纳米 SiO_2 表面存在物理吸附水^[12]. 图 2(b)为 SiO_2 -GPTS 的 FTIR 图谱, 其中 3400cm^{-1} 附近的特征峰明显减弱, 2868 和 2942cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 并在 907cm^{-1} 处出现了 GPTS 中环氧基团的特征吸收峰. 在 SiO_2 -GPTS 的最终处理过程中, 由于纳米 SiO_2 表面物理吸附的 GPTS 已经除去, 所以由图 2(b)说明 GPTS 已经通过化学键成功的接枝到纳米 SiO_2 表面上.

图 3(a)、(b)分别为纳米 SiO_2 和 SiO_2 -GPTS 的 TGA 曲线. 纳米 SiO_2 在 120°C 以下热失重非常明显, 随着温度的升高, TGA 曲线趋于平衡, 升温至 800°C 时热失重约为 8.9wt%(图 3(a)), 这主要是纳米微粒表面的物理吸附水引起的; 而纳米 SiO_2 表面接枝 GPTS 之后(如图 3(b)), 其在 120°C 以下的热失重较纳米 SiO_2 微粒明显减弱, 说明接枝 GPTS 使纳米微粒原有的亲水性减小, 并且从图中看出, 在 800°C

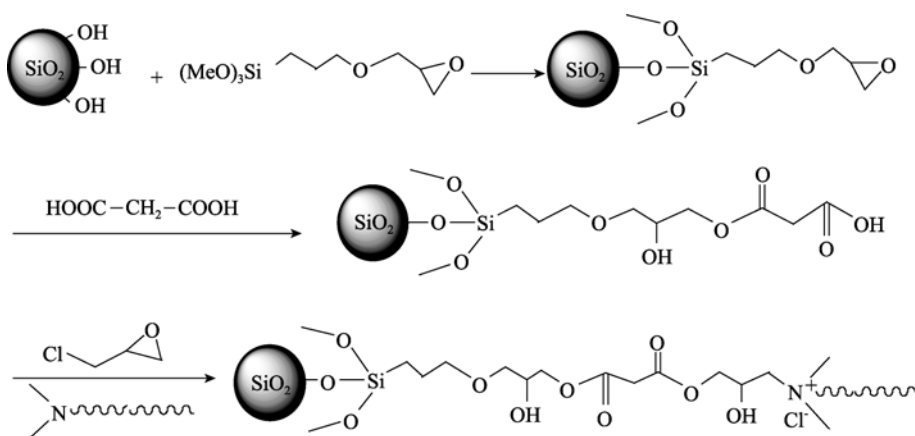


图 1 两亲性纳米复合材料的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of amphiliphic SiO_2 nanocomposites

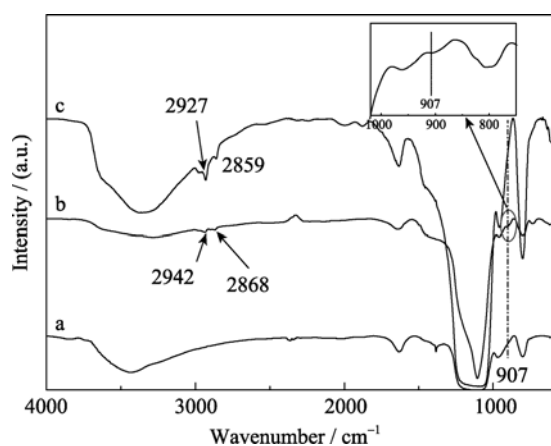


图 2 纳米 SiO₂ (a), SiO₂-GPTS (b) 和复合材料 (c) 的红外图谱
Fig. 2 FTIR spectra of pristine SiO₂ (a), SiO₂-GPTS (b) and amphiphilic SiO₂ nanocomposites (c)

以下 SiO₂-GPTS 的热失重约为 11.4wt%。纳米 SiO₂ 接枝前后样品之间热失重存在 2.5wt% 的差值, 表明纳米微粒表面接入 GPTS 的量约为 2.5wt%。

2.2 纳米 SiO₂ 复合材料的结构表征

图 2(c) 为合成的带有季铵盐基团的两亲性纳米 SiO₂ 复合材料 FTIR 图谱。从图中观察到, 开环反应发生后, 907cm⁻¹ 处环氧基团的特征吸收峰完全消失, 而 2927 和 2859cm⁻¹ 处的吸收峰强度与 SiO₂-GPTS (图 2b) 相比有明显增强, 说明季铵化反应在

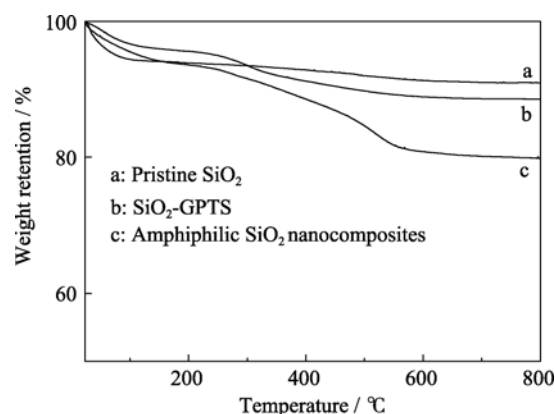


图 3 纳米 SiO₂ (a), SiO₂-GPTS (b) 和复合材料的 TGA 曲线
Fig. 3 TGA curves of pristine SiO₂ (a), SiO₂-GPTS (b) and amphiphilic SiO₂ nanocomposites (c)

分子结构中引入有机成分, 这与十二烷基-N,N-二甲基叔胺中的长碳链有关, 表明成功合成纳米 SiO₂ 复合材料。

TGA 检测分析也能得出上述结论。图 3(c) 为合成的纳米 SiO₂ 复合材料的 TGA 曲线, 在 200℃ 以下有明显的失重, 这表明合成的产物表面具有亲水性, 与纳米 SiO₂ 微粒相比较, 失重有所减少, 说明季铵化后纳米材料表面的疏水性增加^[13]。在 550℃ 左右热分解基本完成, 受热残留量为 80wt%, 与纳米

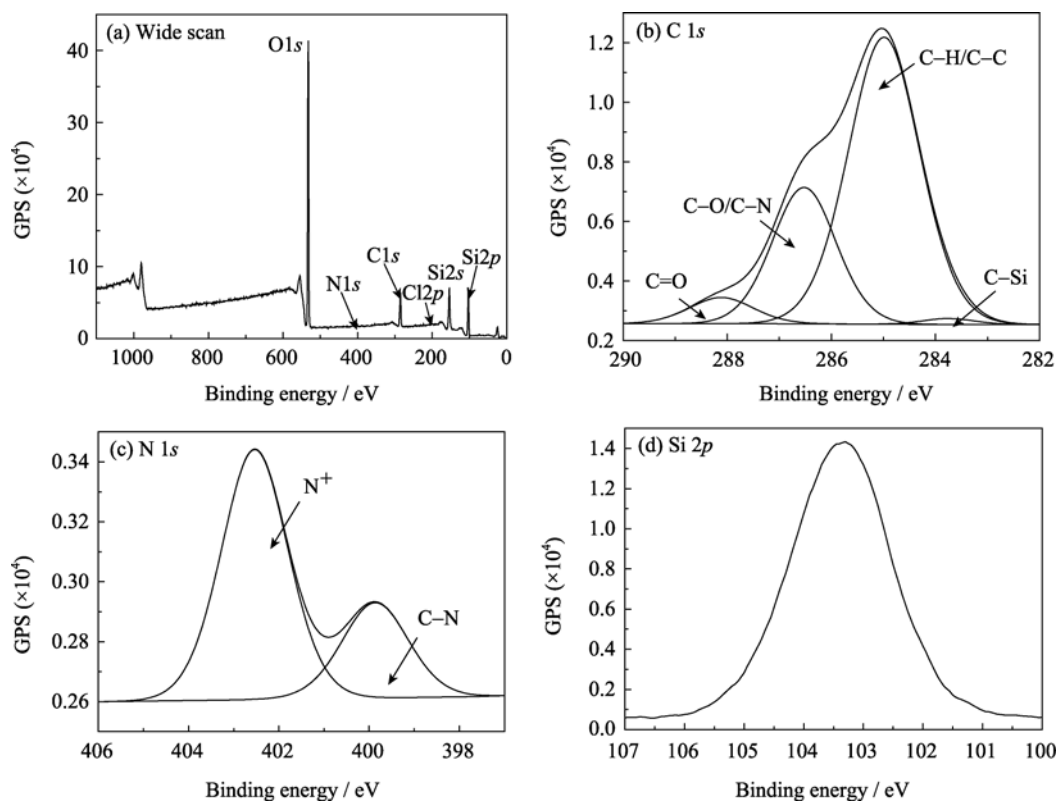


图 4 复合材料的 XPS 能谱图
Fig. 4 XPS spectra of amphiphilic SiO₂ nanocomposites surface

SiO₂ 的受热残留量相比(约为 91.1wt%), 表明接枝在纳米微粒表面的有机成分为 11wt%.

XPS 分析可以进一步验证上述结论. 图 4(a)为合成的纳米 SiO₂ 复合材料表面的 XPS 能谱分析: 硅(152 eV, Si(2s); 102 eV, Si(2p)), 氧(531 eV, O(1s)), 碳(286 eV, C(1s)), 氮(402 eV, N(1s))及氯(203 eV, Cl(2p)), 与文献[14-15]一致. 图 4(b)为 C1s 的分峰处理, 其中 283.5、284.9、286.4、288.2 eV 分别代表 C-Si, C-H/C-C, C-O/C-N 和 C=O. N 1s 的分峰处理(图 4(c))可以看出, 在 399.9 和 402.5 eV 处的两个峰分别代表 N-C 和 N⁺[16]. C-Si、C-H/C-C、C-O/C-N、C=O 峰以及氮阳离子(N⁺)峰的出现, 也再次证明成功地合成了目标结构产物.

图 5(a)、(b)分别为纳米 SiO₂ 和纳米 SiO₂ 复合材料分散在无水乙醇中的 TEM 照片. 图 5(a)中可以看出, 纳米 SiO₂ 颗粒发生团聚, 即使超声处理 30 min, 在乙醇中依然不能很好的分散. 然而, 纳米 SiO₂ 表面经过季铵化之后, 降低了纳米 SiO₂ 的表面能, 提高了与溶剂的相容性, 从而减少了团聚现象, 分散性较好, 如图 5(b)所示.

为了进一步探讨改性前后纳米 SiO₂ 的分散性, 进行了水/甲苯体系的分散性实验(如图 6). 从图 6(a)的纳米 SiO₂ 分散照片可以看出, SiO₂ 微粒只能分散在水相中, 这说明纳米 SiO₂ 具有亲水性, 这也是 SiO₂ 样品中出现物理吸附水的原因(图 2c). 然而, 在经过表面季铵化之后, 形成的复合材料可以很好地分散在水/甲苯体系中(图 6(b), (c), (d)), 即使放置 48 h, 也只是出现轻微的分层.

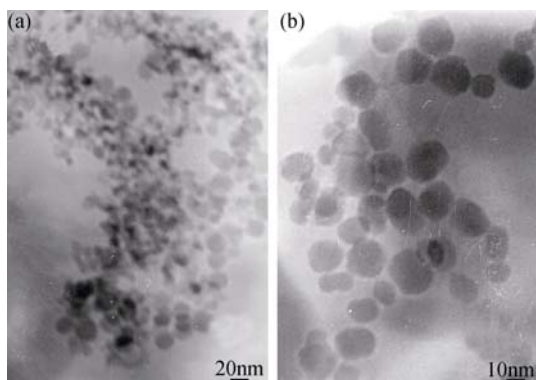


图 5 纳米 SiO₂ (a)和复合材料(b)的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of pristine SiO₂ (a) and amphiphilic nanocomposites (b)

3 结论

以 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷改性过的

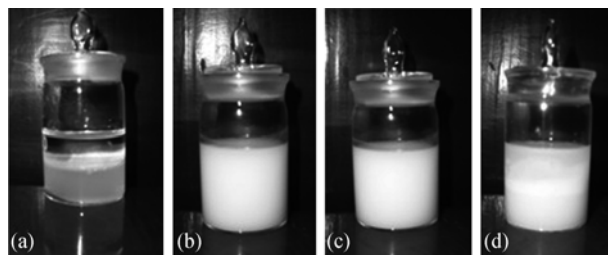


图 6 纳米 SiO₂ (a)和两亲纳米复合材料(b-d)在水/甲苯中的分散照片

Fig. 6 Photographs of pristine SiO₂ (a) and amphiphilic nanocomposites (b-d) dispersed in the mixture of water and toluene

Dispersed for 0 h (b), 24 h (c), 48 h (d). All the experiments were conducted at room temperature

纳米 SiO₂ 作为原料, 合成了一种新型两亲性的纳米 SiO₂ 复合材料, 通过 FTIR、TGA、XPS 和 TEM 对这一复合材料进行表征. 另外, 为了探究合成的纳米 SiO₂ 复合材料的两亲性, 对其在水/甲苯体系的分散性进行了研究, 可以直观地观察到这一复合材料具有很好的亲水-亲油性. 这一新材料可以应用于铁路、高速公路、桥梁等建筑领域.

参考文献:

- [1] Wu T, Zhang Y F, Wang X F, *et al.* Fabrication of hybrid silica nanoparticles densely grafted with thermoresponsive poly (*N*-isopropylacrylamide) brushes of controlled thickness via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(1): 101-109.
- [2] Zou H, Wu S H, Shen J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 2008, **108**(9): 3893-3957.
- [3] Ou B L, Li D X. Preparation of well-defined polystyrene/silica hybrid nanoparticles by ATRP. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, **51**(1): 51-57.
- [4] Huang W X, Kim J B, Bruening M L, *et al.* Functionalization of surfaces by water-accelerated atom-transfer radical polymerization of hydroxyethyl methacrylate and subsequent derivatization. *Macromolecules*, 2002, **35**(4): 1175-1179.
- [5] Perruchot C, Khan M A, Kamitsi A, *et al.* Synthesis of well-defined, polymer-grafted silica particles by aqueous ATRP. *Langmuir*, 2001, **17**(15): 4479-4481.
- [6] Kim S H, Ahn S H, Hirai T. Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly(ethylene 2,6-naphthalate). *Polymer*, 2003, **44**(19): 5625-5634.
- [7] 崔鹏, 苑世领, 徐桂英(CUI Peng, *et al.*). 玉米植株中的植硅石及其纳米 SiO₂ 的制备. 无机材料学报(Journal of Inorganic Ma-

- terials), 2009, **24(3)**: 512–516.
- [8] 安秋凤, 郭 锐. 纳米 SiO₂ 表面改性及其应用在复合材料中的研究进展. 纳米科技, 2007(**5**): 9–14.
- [9] Liu R L, Ren Y J, Shi Y F, *et al.* Controlled synthesis of ordered mesoporous C-TiO₂ nanocomposites with crystalline titania frameworks from organic-inorganic-amphiphilic coassembly. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**: 1140–1146.
- [10] Erdem B, Hunsicker R A, Simmons G W, *et al.* XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation. *Langmuir*, 2001, **17(9)**: 2664–2669.
- [11] Li H B, Duan X C, Liu G C, *et al.* Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43(8)**: 1971–1981.
- [12] Li S, Wang K, Cheng J, *et al.* Synthesis of TiO₂/poly (styrene-co-divinylbenzene) nanocomposite microspheres by grafting copolymerization. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, **26(4)**: 781–786.
- [13] 姚 超, 高国生, 林西平, 等(YAO Chao, *et al.*). 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21(2)**: 315–321.
- [14] Lunn J D, Shantz D F. Peptide brush-ordered mesoporous silica nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, 2009, **21(15)**: 3638–3648.
- [15] Fan X W, Lin L J, Dalsin J L, *et al.* Biomimetic anchor for surface-initiated polymerization from metal substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127(45)**: 15843–15847.
- [16] Zhang F, Shi Z L, Chua P H, *et al.* Functionalization of titanium surfaces via controlled living radical polymerization: from antibacterial surface to surface for osteoblast adhesion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, **46(26)**: 9077–9086.