

甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷改性 SiO₂ 的制备

姜立忠 战佳宇 武德珍* 金日光

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用原位一步法制备了表面甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷(MPS)改性的单分散纳米二氧化硅(SiO₂)粒子。该过程将纳米 SiO₂ 的缩合形成过程与功能化改性同步进行,并用红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、热失重分析(TGA)等测试方法研究了粒子的表面化学结构、形态和分散性以及粒子中 MPS 的含量。结果表明,原位一步法制备的 MPS 改性纳米 SiO₂ 粒子粒径约 75 nm,基本上呈单分散状态,且含有大量的 MPS 功能性基团,其表面密度为 3.45 μmol/m²。

关键词: 原位一步法; 甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷(MPS); 单分散; 纳米二氧化硅

中图分类号: TQ127.2

引言

自从 1968 年 Stöber 在醇介质中以氨为催化剂水解正硅酸四乙酯(TEOS)成功合成出单分散的二氧化硅粒子(SiO₂)以来^[1],单分散纳米 SiO₂ 粒子以其优异的耐高温、高强度和耐磨等性能,在塑料、橡胶、纤维、涂料和催化剂载体等领域被广泛应用^[2-4]。然而,由于单分散纳米 SiO₂ 粒子的粒径小、比表面积大、表面活性高及稳定性差,颗粒之间极易相互团聚,由纳米效应引起的一系列优异特性被减弱或失去;同时二氧化硅表面亲水疏油,在有机介质中难于均匀分散,与有机基体之间结合力差,易造成界面缺陷,使复合材料性能降低。为提高纳米粒子在介质和基体(作为填料)中的分散性,改善颗粒与基体间的相容性,增强两者之间的界面结合力,扩大纳米粒子的应用范围和领域,需对纳米粒子表面进行改性,增加其稳定性,改变其表面活性。纳米 SiO₂ 的改性方法有很多^[5-7],其中通过硅烷偶联剂使纳米 SiO₂ 具有功能性基团(如苯基、巯基、氨基、乙烯基等)是最为重要的改性方法。通常采用硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行改性时往往采用 2 步法,即

将粒子制备与表面改性分开进行。通过硅烷偶联剂与纳米 SiO₂ 粒子表面上的羟基发生反应,从而和 SiO₂ 以化学键连接,在粒子表面形成一层能与被填充聚合物分子链发生反应的亲油性基团。然而,通过这种方法难以获得较高的表面功能化基团密度,从而导致改性效果不佳。

为了提高纳米 SiO₂ 粒子表面功能化基团密度,改善其在有机物介质中的分散性,本文以 TEOS 为硅源、甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷(MPS)为偶联剂,在 Stöber 法的基础上,采用原位一步法将纳米 SiO₂ 粒子形成过程与硅烷偶联剂的改性过程同步进行,从而制得表面含有大量甲基丙烯酰氧基基团的单分散纳米 SiO₂ 粒子,并对其相态和化学结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

正硅酸四乙酯(TEOS),分析纯,北京化学试剂公司;甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷(MPS),分析纯,南京曙光化工总厂;无水乙醇,分析纯,北京化学试剂公司;氨水,分析纯,北京化学试剂公司。以上试剂均直接使用。

1.2 纳米 SiO₂ 的制备

在 250 mL 锥形瓶中加入 88 mL 无水乙醇、3.6 mL TEOS 及一定量的 MPS,磁力搅拌。混合均匀后加入 12 mL 氨水,高速剧烈搅拌 20 min,至溶液呈乳白色。继续低速温和搅拌,反应 6 h。反应完毕后离心洗涤,得到的沉淀在无水乙醇中分散保存。

收稿日期: 2006-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(50573007);高等学校博士学科点专项基金(200600100006)

第一作者: 男,1978年生,博士生

*通讯联系人

E-mail: wdz@mail.buct.edu.cn

1.3 结构和形态表征

用 FTIR 和 XPS 表征纳米 SiO_2 粒子的表面化学结构和表面元素含量;用 H-800-1 型透射电子显微镜表征单分散纳米 SiO_2 粒子的分散情况和粒径大小;用 TGA 测试粒子表面偶合的 MPS 含量()。按下式所示计算^[8]:

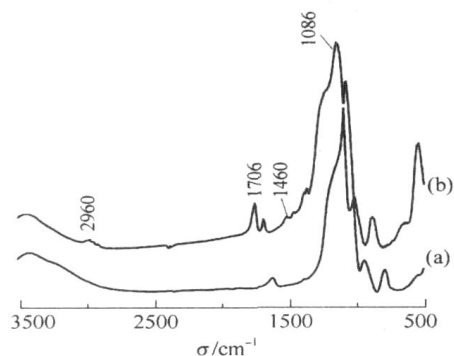
$$= (w_1 - w_2) / w_2 \quad (1)$$

上式中, 为改性后粒子中 MPS 的含量; w_1 为未改性的纳米 SiO_2 粒子的热剩余质量分数; w_2 为改性后的纳米 SiO_2 粒子的热剩余质量分数。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 的表面化学结构分析

图 1 为通过 Stöber 法(a)和原位一步法(b)制备的单分散纳米 SiO_2 粒子的红外谱图。从图 1 可以看出,两谱图除了均在 1086 cm^{-1} 处出现了表示 SiO_2 粒子形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的特征吸收峰外;曲线(b)与曲线(a)相比分别在 2960 、 1460 cm^{-1} 处出现了 CH_3 的特征吸收峰, 1706 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,这说明原位一步法制备的纳米 SiO_2 粒子成功的接枝上了 MPS 的功能性基团。这些 MPS 功能性基团为原位一步法制备纳米 SiO_2 粒子提供了较好的亲油疏水性,在有机介质中将会得到



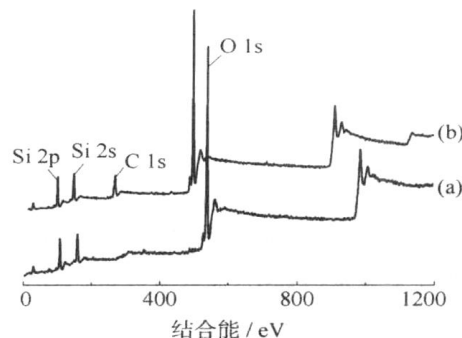
(a) Stöber 法; (b) 原位一步法

图 1 不同方法制备的纳米二氧化硅粒子红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of silica nanoparticles prepared by (a) the Stöber method and (b) an *in situ* one-step process

较好的均匀分散。采用 XPS 分析可进一步证实原位一步法制备的纳米 SiO_2 粒子表面含有大量的偶联剂基团,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,与 Stöber 法制备粒子的谱图相比,原位一步法制备的粒子表面除了硅($\text{Si } 2p$ 、 $\text{Si } 2s$)元素在 102 和 165 eV 处及氧($\text{O } 1s$)元素在 530 eV 处的吸收外,在 280 eV 处出现了尖锐的 $\text{C } 1s$ 特征吸收峰,这说明原位一步

法制备的纳米 SiO_2 粒子中含有大量由偶联剂引入的 C 元素。纳米 SiO_2 粒子中偶联剂的含量可由 TGA 分析获得。

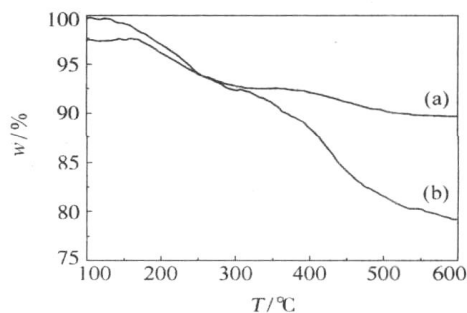


(a) Stöber 法; (b) 原位一步法

图 2 不同方法制备的纳米二氧化硅粒子 XPS 谱图

Fig. 2 XPS wide scan spectra of silica nanoparticles prepared by (a) the Stöber method and (b) an *in situ* one-step process

由 TGA 分析可以准确测出原位一步法制备的单分散 MPS 改性纳米 SiO_2 粒子的 MPS 含量和表面密度^[5]。从图 3 中可以看出,随着温度的升高曲线(a)和(b)均呈现一定的质量减少。在这一过程中,曲线(a)的质量减少主要是由粒子中的物理吸附水和表面 $\text{Si}-\text{OH}$ 重新缩合导致的^[8];而曲线(b)除了这两种因素外,还有由偶联剂碳链分解,从而导致曲线(b)的质量减少的程度明显高于曲线(a)的程度。按式(1)计算纳米 SiO_2 粒子的 MPS 含量和表面密度可知, MPS 质量分数为 13.98% , 表面密度为 $3.45\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$, 这一结果高于普通改性工艺时 MPS 的表面密度^[8-9](约为 $0.67\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$)。这说明采用原位一步法可以有效地在纳米 SiO_2 粒子表面引入大量的反应性功能基团,为下一步共聚接枝聚合物提供了有利的条件。



(a) Stöber 法; (b) 原位一步法

图 3 不同方法制备的纳米二氧化硅粒子热失重曲线

Fig. 3 TGA curves of silica nanoparticles prepared by (a) the Stöber method and (b) an *in situ* one-step process

2.2 纳米 SiO_2 粒子的相态

图 4 为用 Stöber 法(a)和原位一步法(b)制备的纳米 SiO_2 粒子的 TEM 照片。从图 4 中可以看出, 由这两种方法制备的纳米 SiO_2 粒子粒径相差不大, 而且基本上均呈单分散性(约 75 nm)。然而, 比较发现 Stöber 法制备的粒子边缘清晰, 原位一步法制备的粒子边缘则较为模糊, 这是由单官能团单体的介入导致结构疏松造成的。这种结构将为纳米 SiO_2 粒子提供优异的有机介质分散性。

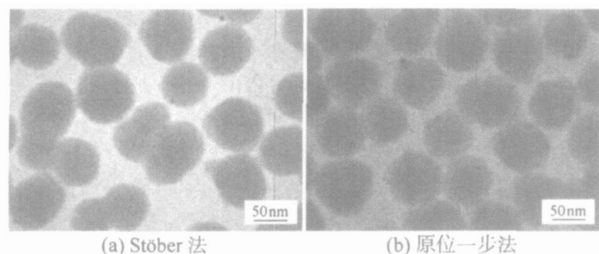


图 4 不同方法制备的纳米二氧化硅粒子 TEM 照片

Fig. 4 TEM micrographs of silica nanoparticles prepared by (a) the Stöber method and (b) an *in situ* one-step process

3 结论

(1) 通过原位一步法成功制备出了单分散 MPS 改性纳米 SiO_2 粒子。

(2) FTIR、XPS 及 TGA 分析表明, 原位一步法制备的纳米 SiO_2 粒子表面含有大量的 MPS 基团, 其表面密度为 $3.45 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。

(3) TEM 观察表明, 原位一步法制备的纳米

SiO_2 粒子基本上是单分散的。

参考文献:

- [1] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. J Colloid Interface Sci, 1968, 26(1): 62 - 69.
- [2] 胡兵, 蒋斌波, 陈纪忠. 单分散性 SiO_2 的制备与应用[J]. 化工进展, 2005, 24(7): 603 - 606.
- [3] 张密林, 丁立国, 景晓燕, 等. 纳米二氧化硅的制备、改性与应用研究进展[J]. 应用科技, 2004, 31(6): 64 - 66.
- [4] 姜立忠, 刘久贵, 武德珍, 等. Sol-Gel 法制备 PI/ SiO_2 纳米复合薄膜及结构与性能[J]. 北京化工大学学报, 2005, 31(1): 59 - 61.
- [5] 吉小利, 王君, 李爱元, 等. 纳米二氧化硅粉体的表面改性研究[J]. 安徽理工大学学报, 2004, 24(增刊): 83 - 87.
- [6] TOLNAI G, CSEMPESZ F, KABAFFAIX M, et al. Preparation and characterization of surface modified silica nanoparticles[J]. Langmuir, 2001, 17: 2683 - 2687.
- [7] 毋伟, 陈建峰, 邵磊, 等. 聚合物接枝改性超细二氧化硅表面状况及形成机理[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(2): 1 - 4.
- [8] ABBOUD M, TURNER M, DUGUET E, et al. PM-MA-based composite materials with reactive ceramic fillers Part I: Chemical modification and characterization of ceramic particles[J]. J Material Chemistry, 1997, 7(8): 1527 - 1532.
- [9] 黄忠兵, 唐芳琼. 二氧化硅/聚苯乙烯单分散性核/壳复合球的制备[J]. 高分子学报, 2004(6): 835 - 838.

Preparation of mono-disperse γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) modified silica nanoparticles by an *in situ* one-step process

JIANG LiZhong ZHAN Jia Yu WU DeZhen JIN Ri Guang

(State Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Mono-disperse γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) modified silica nanoparticles have been prepared by an *in situ* one-step process in which the preparation and modification steps were carried out concurrently. FTIR, XPS, TGA and TEM were used to characterize the chemical structure and morphology of the silica nanoparticles. The results indicated that the nanoparticles were mono-disperse with an MPS organic shell having an external diameter of 75 nm and a surface density of about $3.45 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Key words: *in situ* one-step process; γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS); mono-dispersed; silica nanoparticles