

甲基丙烯酸甲酯对纳米 SiO₂ 的表面接枝聚合改性研究

王伟山¹ 易红玲¹ 郑柏存^{1,2} 傅乐峰²

(1. 华东理工大学体育新材料研发中心, 上海 200237; 2. 上海三瑞化学有限公司, 上海 200237)

摘要 将经过硅烷化处理的偶联剂 γ -MPS 接枝到纳米 SiO₂ 表面, 然后在引发剂 AIBN 的作用下引发单体 MMA 发生自由基聚合包覆。利用 FTIR、TG、CA(接触角)以及 TEM 等手段分别表征了改性工艺条件对粒子改性前后化学组成结构、接枝率、表面亲水性以及形貌等的影响。系统研究了单体用量、引发剂用量以及反应时间对 SiO₂/ γ -MPS/PMMA 纳米复合粒子接枝改性效果的影响。结果表明, 经过 PMMA 接枝包覆制得了高接枝率的复合粒子, 并大大改善了纳米粒子的分散性。

关键词 纳米 SiO₂, 硅烷偶联剂, 甲基丙烯酸甲酯, 表面接枝

Surface grafting modification of nano-SiO₂ by polymerization of methylmethacrylate

Wang Weishan¹ Yi Hongling¹ Zheng Baicun^{1,2} Fu Lefeng²

(1. Research & Development Center for New Sports Materials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237;
2. Shanghai Sunrisechem Ltd. CO., Shanghai 200237)

Abstract The silane coupling agent after silanation treatment was used to introduce polymerizable groups onto the surface of nano-SiO₂, and then the particles were encapsulated with free radical polymerization of methylmethacrylate initiated by AIBN. The influence of modification conditions on the chemical composition structure, grafting efficiency, surface hydrophilicity and morphology was characterized by FTIR, TG, CA and TEM. The influence of initiator amount, monomer amount and reaction time on the modification of SiO₂/ γ -MPS/PMMA nano composite particle was investigated systematically. The results confirmed that after grafting composite particles with high grafting efficiency were obtained, and the dispersion of nano-particles were greatly improved.

Key words nano-silica, silane coupling agent, methylmethacrylate, surface grafting

纳米 SiO₂ 是一种应用广泛的功能填料。其表面能非常大, 容易发生团聚; 同时其表面含有大量的羟基, 属于亲水性物质, 与有机基体的相容性很差。因此必须对其进行改性处理才能解决纳米 SiO₂ 在有机基体中的分散性和相容性问题。近年来, 表面接枝改性一直是无机纳米粒子表面改性处理的热点。对纳米 SiO₂ 进行表面接枝改性方面也已经大量的文献报道^[1-4], 但是大部分为乳液聚合, 工艺比较繁琐, 后处理比较复杂, 而且接枝率普遍比较低^[2]。

本实验在室温下对硅烷偶联剂 γ -MPS (KH-570) 进行水解(偶联剂的硅烷化), 通过纳米 SiO₂ 表面的活泼羟基将其引入到 SiO₂ 表面, 然后在引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)的作用下, 通过偶联剂活泼双键的桥联作用引发单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合, 进而接枝到 SiO₂ 的表面。采用溶液聚合的方式制得了高接枝率的 SiO₂/ γ -MPS/PMMA 纳米复合粒子并系统研究了引发剂用量、单体用量以及反应时间对 SiO₂ 接枝改性效果的影响。

作者简介: 王伟山, 男, 25 岁, 硕士研究生, 研究方向为高分子材料加工。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米 SiO₂: 平均粒径 30nm, 市售; 硅烷偶联剂: γ -MPS, 市售; 甲基丙烯酸甲酯: 化学纯, 使用前经减压蒸馏纯化, 上海凌峰化学试剂有限公司; 偶氮二异丁腈: 化学纯, 使用前用乙醇重结晶精制, 上海试四赫维化工有限公司; 无水乙醇: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水: 自制。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 SiO₂ 表面接枝 γ -MPS

称取一定量的 γ -MPS, 加入无水乙醇的水溶液(乙醇: 水 = 4: 1), 室温水解 1h; 同时称取一定量的 SiO₂ (使用前 120℃ 干燥 12h), 加入无水乙醇的水溶液(乙醇: 水 = 4: 1), 超声分散 30min; 然后将二者混合倒入烧瓶, 升温至 80℃ 同时搅拌, 反应 12h。反应结束后冷却至室温, 将反应物离心分离 20min (4000r/min), 并用无水乙醇反复洗涤除去未反应的偶联剂。经真空干燥箱充分干燥后放入干燥器, 得到的白色粉末为

SiO₂/γ-MPS。

1.2.2 MMA 在 SiO₂/γ-MPS 粒子表面的接枝聚合反应

称取一定量的 SiO₂/γ-MPS 粉末,加入一定量的无水乙醇,超声分散 30min;然后将悬浮液倒入三口烧瓶,搅拌并升温至 80℃,加入少量 AIBN 同时通入 N₂。待 AIBN 完全溶解后滴加一定量的 MMA,反应 6h。冷却、离心分离并用无水乙醇反复洗涤,除去未反应的 MMA。经真空干燥箱充分干燥后放入干燥器,得到的白色粉末为 SiO₂/γ-MPS/PMMA。

1.2.3 测试表征

称取一定量的白色粉末,用滤纸捆扎成团放入索式提取器,用丙酮做溶剂抽提 24h。

在 Magna-IR 500 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)上进行红外测试,KBr 压片;将粉末压片,然后在 OCA20 型接触角测定仪(法国 Dataphysics 公司)上测试样品与去离子水的接触角,水滴体积 1μL;在 1090B 型综合热分析仪(美国 Dupont 公司)上对样品进行热失重分析,N₂ 气氛,室温到 600℃,升温速率 10℃/min;粉末在无水乙醇中超声分散 10min,然后在 JEM-2100 型的透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司)上观察颗粒形貌。

2 结果与讨论

2.1 形成 SiO₂/γ-MPS/PMMA 纳米复合粒子的理论分析

McCafferty 等^[7]通过 X 射线光电子能谱(XPS)测得纳米 SiO₂ 表面存在大量的羟基,为 SiO₂ 的表面接枝聚合改性提供了理论依据。

硅烷偶联剂的硅烷化有两种机理。一是 Pluedemann^[8]提出的水解机理,甲氧基(Si-OCH₃)水解成为硅烷醇(Si-OH),然后硅烷醇通过共价键跟无机颗粒表面的羟基(-OH)发生缩合反应;二是直接缩合机理,甲氧基直接跟无机颗粒表面的羟基发生缩合反应^[9]。本实验采用第一种机理,先对 γ-MPS 进行水解,然后再对 MMA 进行接枝聚合。图 1 即对纳米 SiO₂ 接枝聚合改性的整个过程的反应示意图。

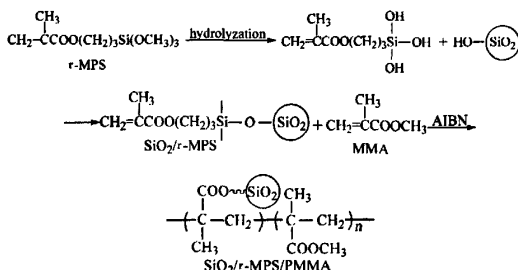


图 1 纳米 SiO₂ 表面接枝聚合改性示意图

2.2 纳米 SiO₂ 表面接枝 γ-MPS

经过硅烷化处理的 γ-MPS 引入到纳米 SiO₂ 表面,由于 γ-MPS 结构中含有活泼双键基团,为后续的 MMA 接枝聚合提供条件。

图 2 为纳米 SiO₂、偶联剂 γ-MPS 以及 SiO₂/γ-MPS 粉末的红外光谱图。图中 SiO₂ 谱线,3448.2cm⁻¹ 为 SiO₂ 表面吸

附水的 O-H 伸缩振动峰,1632.8cm⁻¹ 为 SiO₂ 表面结构水的 O-H 弯曲振动峰,1107.6cm⁻¹ 为 Si-O-Si 的不对称伸缩振动峰,970.1cm⁻¹ 为 Si-OH 的伸缩振动峰,802.0cm⁻¹ 为 O-H(硅烷醇)的弯曲振动峰,474.3cm⁻¹ 为 Si-O-Si 的弯曲振动峰。

偶联剂 γ-MPS 谱线中,1947.3cm⁻¹、2841.7cm⁻¹ 分别为甲基和亚甲基的伸缩振动峰,1719.9cm⁻¹ 为 C=O 的伸缩振动峰。

SiO₂/γ-MPS 谱线中,2930.1cm⁻¹、2850.3cm⁻¹ 分别为甲基和亚甲基的伸缩振动峰,1701.7cm⁻¹ 为 C=O 的伸缩振动峰。表明 γ-MPS 成功接枝到纳米 SiO₂ 表面。

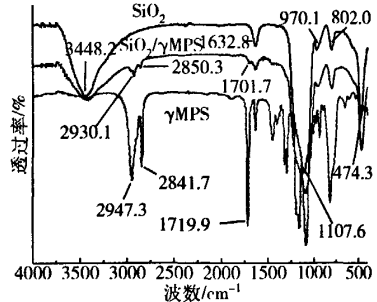


图 2 纳米 SiO₂、γ-MPS 以及 SiO₂/γ-MPS 的红外光谱图

2.3 MMA 在 SiO₂/γ-MPS 粒子表面的接枝聚合反应

2.3.1 引发剂用量对改性效果的影响

图 3 为不同引发剂用量下 SiO₂/γ-MPS/PMMA 纳米复合粒子的红外谱图。随着引发剂用量的增发,甲基、亚甲基的伸缩振动峰以及羰基的吸收峰等特征峰都有明显的增强。

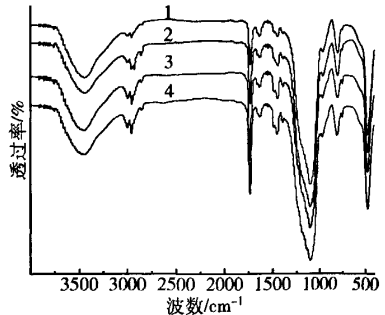


图 3 不同引发剂用量下 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的红外谱图
 (1: AIBN/MMA=0.1%;
 2: AIBN/MMA=0.5%;
 3: AIBN/MMA=1%; 4: AIBN/MMA=2%)

图 4 为不同引发剂用量下 SiO₂/γ-MPS/PMMA 纳米复合粒子的热重曲线,表 1 为对应的接枝率和接触角数据。随着引发剂用量的增加,接枝率和接触角都有明显的增大,当引

表 1 不同引发剂用量下 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的接枝率和接触角

(AIBN/MMA)/%	0.1	0.5	1	2
接枝率/%	25.12	31.08	40.01	40.76
接触角/(°)	49.6	60.7	72.6	75.7

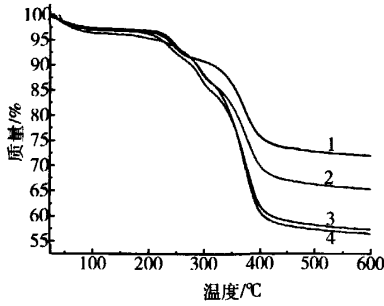


图 4 不同引发剂用量下 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的热重曲线
(1: AIBN/MMA=0.1%; 2: AIBN/MMA=0.5%;
3: AIBN/MMA=1%; 4: AIBN/MMA=2%)

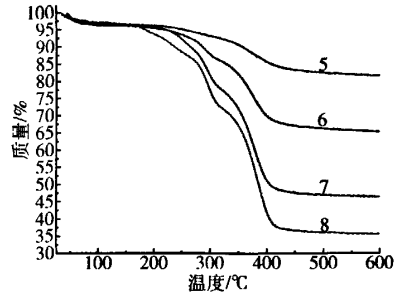


图 6 不同单体用量 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的热重曲线
(5: MMA/SiO₂=1:1; 6: MMA/SiO₂=2:1;
7: MMA/SiO₂=3:1; 8: MMA/SiO₂=4:1)

表 2 不同单体用量下 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的
接枝率和接触角

MMA/SiO ₂	1:1	2:1	3:1	4:1
接枝率/%	14.76	30.76	49.60	60.77
接触角/(°)	47.55	59.97	67.39	84.21

发剂用量达到 2% 时,接枝率和接触角基本没有太大的变化。原因在于引发剂用量较少时,随着引发剂用量的增加产生的活性点和初级自由基增多,引发接枝的几率增大,故接枝率有明显的增大。但是当引发剂浓度增大到一定程度时,由于接枝聚合速率太快,在很短的时间内就能将颗粒包覆起来,同时接枝聚合链容易发生链转移导致断链^[10]。

2.3.2 单体用量对改性效果的影响

图 5 为不同单体用量下 SiO₂/γ-MPS/PMMA 纳米复合粒子的红外谱图。从图中可以看出,随着单体用量的增加,特征吸收峰的强度逐渐增大。图 6 为不同单体用量下 SiO₂/γ-MPS/PMMA 纳米复合粒子的热重曲线,表 2 为纳米复合粒子的接枝率和接触角数据。随着单体用量的增加,接枝率由 5.46% 逐渐增大到 60.77%,接触角由 20.82° 增大到 84.21°。原因在于单体用量增大,聚合体系中单体的浓度势必增大,聚合速率也会相应的加快并且有利于生成高分子量的接枝聚合物,故接枝率会逐渐增大。接枝率增大说明更多的聚合物包覆到颗粒表面,这样颗粒表面的亲水性势必减弱,亲油性增强,所以接触角逐渐增大。但是 MMA/SiO₂ 增大到 3:1 时 SiO₂/γ-MPS/PMMA 粉末中开始出现结块,说明对于用 MMA 接枝改性 SiO₂ 来讲单体开始过量。最终将改性 SiO₂ 应用到有机基体中过量的 PMMA 包覆势必会影响纳米 SiO₂ 性能的发,所以单体用量不宜过大。

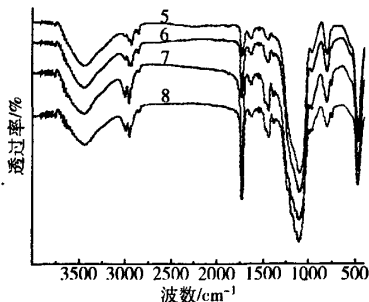


图 5 不同单体用量 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的红外谱图
(5: MMA/SiO₂=1:1; 6: MMA/SiO₂=2:1;
7: MMA/SiO₂=3:1; 8: MMA/SiO₂=4:1)

2.3.3 反应时间对改性效果的影响

图 7 为不同反应时间 SiO₂/γ-MPS/PMMA 纳米复合粒子的红外谱图,图 8 为其热重曲线,表 3 为对应的接枝率和接触角数据。随着反应时间的延长,特征吸收峰的强度有显著的增强,同时接枝率由 21.49% 增大到 31.08%,接触角由 54.2° 增大到 69.6°。在空间位阻效应还没有起作用的情况下,随着时间的延长,单体能够更充分地发生聚合,最终包覆到颗粒表面的聚合物越多,所以接枝率有相应的增大,接触角的增大同时也反映了复合粒子亲水性的减弱。

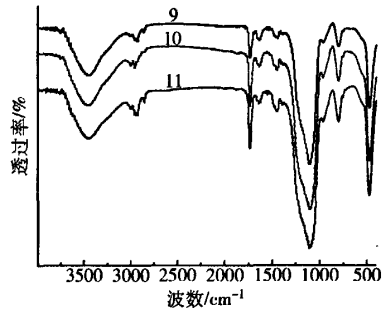


图 7 不同反应时间 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的红外谱图
(9:3h; 10:6h; 11:9h)

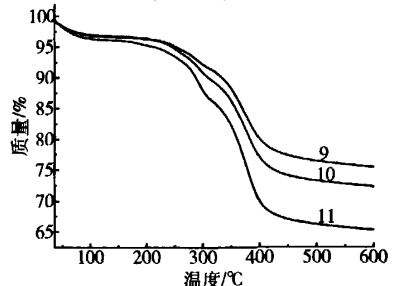


图 8 不同反应时间 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的热重曲线
(9:3h; 10:6h; 11:9h)

(下转第 95 页)

量对有序度的影响较小。

参考文献

[1] 薛书凯, 姜昱. 聚酰亚胺/无机纳米杂化材料的研究[J]. 化工新型材料, 2006, 5(34):5.
 [2] Morikawa A, Iyoku Y, Kakimoto K. Preparation of a new class of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process[J]. Polymer Journal, 1992, 24(1): 107-113.
 [3] 王忠, 张营堂, 付蕾, 等. 聚酰亚胺复合材料的热学性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(1): 52-55.
 [4] 牛颖, 张明艳, 董铁权. 固体含量对聚酰亚胺/二氧化硅杂化薄膜热性能的影响[J]. 绝缘材料, 2006, 39(6):35-37.
 [5] 李友清, 刘丽, 刘润山. 聚酰亚胺的改性[J]. 化工新型材料, 2003, 31(8):21.
 [6] Li Y, Fu S Y, Li Y Q, et al. Improvements in transmittance,

mechanical properties and thermal stability of silica-polyimide composite films by a novel sol-gel route[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(11-12): 2408-2416.
 [7] 尚修勇, 朱子康, 印杰, 等. 偶联剂对 PI/SiO₂ 纳米复合材料形态结构及性能的影响— I [J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 15-19.
 [8] Wahab M A, Ha C S. Microstructure and interfacial interaction of polyimide/silica hybrid nanocomposites prepared with 3-aminopropyl-triethoxysilane [J]. Composite Interfaces, 2003, 10(4-5):475-488.
 [9] 顾宜, 范浩军, 黄毅. 聚酰亚胺侧链功能化研究进展[J]. 化工新型材料, 2004, 32(11):10-14.

收稿日期: 2008-11-08

修稿日期: 2009-06-15

(上接第 85 页)

表 3 不同反应时间 SiO₂/γ-MPS/PMMA 的接枝率和接触角

反应时间/h	3	6	9
接枝率/%	21.49	24.53	31.08
接触角/(°)	54.2°	61.3°	69.6°

2.4 SiO₂/γ-MPS/PMMA 纳米复合粒子的 TEM 照片

图 9 为纳米 SiO₂ 改性前后的 TEM 照片, 从 9(a) 中可以看出未经改性的纳米 SiO₂ 颗粒而且团聚现象非常严重, 9(b) 中结果接枝改性后 SiO₂/γ-MPS/PMMA 复合粒子的团聚趋势大大降低, 分散性得到了一定程度的改善, 粒径 30nm 左右。结果表明, 经过接枝改性的纳米 SiO₂ 的表面性质得到了改善, 表面包覆了一层 PMMA, 使得亲水性得到了一定程度的减弱, 亲油性有所加强, 故团聚的趋势有所降低。

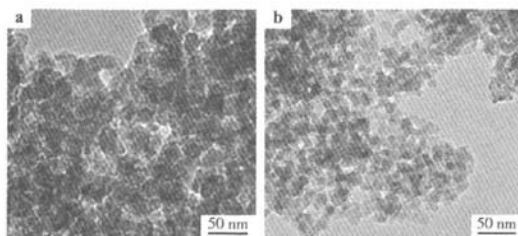


图 9 纳米 SiO₂ 改性前后的 TEM 照片
 (a: 未处理的纳米 SiO₂; SiO₂/γ-MPS/PMMA)

3 结 论

通过本工艺制备了高接枝率的 SiO₂/γ-MPS/PMMA 纳米复合粒子。引发剂的用量从 0.1% 到 1% 增大的过程中, 接枝率由 25.12% 增大到 40.01%, 引发剂继续增加接枝率变化不大, 说明引发剂用量已达到饱和; 随着单体用量的增加, 接枝率逐渐上升最高可达 60.77%; 同样反应时间的延长也有利于接枝率的提高。TEM 照片反映出经过 PMMA 接枝包覆的 SiO₂ 颗粒的分散性得到改善, 团聚趋势大大降低。

参考文献

[1] Bourgeat-Lami E, Espiard Ph, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica; 1. Functionalization and dispersion of silica [J]. Polymer, 1995, 36(23): 4385-4389.
 [2] Ivan Sondi, Theodore H Fedynshyn, Roger Sinta, et al. Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tert-butyl acrylate monomer [J]. Langmuir, 2000, 16(23): 9031-9034.
 [3] Hong R Y, Fu H P, Zhang Y J, et al. Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105: 2176-2184.
 [4] 李晓萱, 左建华, 汪瑾, 等. 纳米 SiO₂ 表面高聚物接枝改性的研究 [J]. 塑料工业, 2006, 34(5): 127-128.
 [5] 沈新璋, 金名惠. 甲基丙烯酸对纳米 SiO₂ 微粒表面的原位聚合改性 [J]. 应用化学, 2003, 20(10): 1003-1005.
 [6] 刘立柱, 马红杰, 朱兴松, 等. 纳米 SiO₂ 表面改性研究 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(11): 60-61.
 [7] McCafferty E, Wightman J P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method [J]. Surface and Interface Analysis, 1998, 26(8): 549-564.
 [8] Pluedemann Edwin P. Silane coupling agents [M]. New York: Plenum Press, 1982.
 [9] Tsubokawa N, Ishida H. Graft polymerization of vinyl monomers by peroxyester groups introduced onto surface of inorganic ultrafine particles [J]. Polymer Journal, 1992, 24(8): 809-816.
 [10] Bialk M, Prucker O, Ruhe J. Grafting of polymers to solid surfaces by using immobilized methacrylates [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 198/200: 543-549.

收稿日期: 2008-11-04

修稿日期: 2009-06-29

作者: [王伟山](#), [易红玲](#), [郑柏存](#), [傅乐峰](#), [Wang Weishan](#), [Yi Hongling](#), [Zheng Baicun](#),
[Fu Lefeng](#)

作者单位: [王伟山, 易红玲, Wang Weishan, Yi Hongling \(华东理工大学体育新材料研发中心, 上海, 200237\)](#), [郑柏存, Zheng Baicun \(华东理工大学体育新材料研发中心, 上海, 200237; 上海三瑞化学有限公司, 上海, 200237\)](#), [傅乐峰, Fu Lefeng \(上海三瑞化学有限公司, 上海, 200237\)](#)

刊名: [化工新型材料](#) PKU

英文刊名: [NEW CHEMICAL MATERIALS](#)

年, 卷(期): 2009, 37(9)

引用次数: 0次

参考文献(10条)

- [Bourgeat-Lami E, Espiard Ph, Guyot A Poly\(ethyl acrylate\) latexes encapsulating nanopartieles of silica:1.Functionalzation and dispersion of silica](#) 1995(23)
- [Ivan Sondi, Theodore H Fedynshyn, Roger Sinta Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tertbutyl acrylate monomer](#) 2000(23)
- [Hong R Y, Fu H P, Zhang Y J Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA](#) 2007
- [李晓萱, 左建华, 汪瑾 纳米SiO₂表面高聚物接枝改性的研究](#) 2006(5)
- [沈新璋, 金名惠 甲基丙烯酸对纳米SiO₂微粒表面的原位聚合改性](#) 2003(10)
- [刘立柱, 马红杰, 朱兴松 纳米SiO₂表面改性研究](#) 2007(11)
- [McCafferty E, Wightman J P Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method](#) 1998(8)
- [Pluedemann Edwin P Silane coupling agents](#) 1982
- [Tsubokawa N, Ishida H Graft polymerization of vinyl monamers by peroxyester groups introduced onto surface of inorganic ultrafine particles](#) 1992(8)
- [Bialk M, Prueker O, Ruhe J Grafting of polymers to solid surfaces by using immobilized methacrylates](#) 2002

相似文献(10条)

- [期刊论文 史洪微, 刘福春, 韩恩厚, SHI Hong-wei, LIU Fu-chun, HAN En-hou 高纳米SiO₂含量对环氧清漆耐腐蚀性影响研究 - 腐蚀科学与防护技术](#)2009, 21(2)
研究了含量为10%和30%的硅烷偶联剂处理前后的纳米SiO₂对涂覆LY12铝合金上的环氧清漆耐腐蚀性能的影响。扫描电镜形貌表明, 添加未处理的纳米SiO₂; 涂层树脂中的SiO₂以团聚体的状态存在, 经过硅烷偶联剂处理的纳米SiO₂与树脂呈一体状态。3.5%NaCl溶液中浸泡1200小时的电化学阻抗谱(EIS)的研究表明, 加入10%未处理纳米SiO₂的清漆浸泡24小时后出现不明显的第二个时间常数, 但含量为30%的清漆则由于团聚的效应在浸泡初期比前者出现更明显的第二个时间常数; 添加10%硅烷偶联剂处理后纳米SiO₂增强了清漆的耐腐蚀性, 添加30%硅烷偶联剂处理后纳米SiO₂的清漆具有最好的耐腐蚀性, 两者在整个浸泡过程中体现一个时间常数的特征。
- [期刊论文 苏瑞彩, 李文芳, 彭继华, 杜军, SU Ruicai, LI Wenfang, PENG Jihua, DU Jun 硅烷偶联剂KH570对纳米SiO₂的表面改性及其分散稳定性 - 化工进展](#)2009, 28(9)
采用硅烷偶联剂KH570对纳米SiO₂实现表面改性, 并利用透射电镜(TEM)、粒径分析、Zeta电位、红外光谱(FTIR)等方法对改性后纳米SiO₂的表面结构和在有机介质中的分散稳定性进行分析表征。结果表明, 通过硅烷偶联剂KH570表面改性后, 颗粒表面覆盖了硅烷偶联剂的有机官能团, 提高了SiO₂纳米颗粒在水溶液中的Zeta电位, 降低了颗粒团聚程度。改性后的纳米SiO₂粉体在有机溶剂中的团聚体尺寸明显减小, 从200 nm降低到不足100nm。
- [期刊论文 李玉平, 王亚强, 贺卫卫, 张润阳, 黄莉, 陈智巧, LI Yu-ping, WANG Ya-qiang, HE Wei-wei, ZHANG Run-yang, HUANG Li, CHEN Zhi-qiao 纳米SiO₂表面接枝及其在原位乳液聚合体系中的分散稳定性 - 湖南大学学报\(自然科学版\)](#) 2006, 33(3)
用湿法改性方法将硅烷偶联剂接枝在纳米SiO₂表面上, 并分析了pH值、反应时间、反应温度及硅烷偶联剂的加入量对接枝效果的影响, 继而讨论了接枝后的纳米SiO₂在原位乳液聚合过程中的分散稳定性。结果表明, 最佳的改性工艺条件为:pH值为3~4, 反应温度为80℃, 反应时间为120 min, 硅烷偶联剂的加入量为纳米SiO₂重量的10%左右。接枝了硅烷偶联剂的纳米SiO₂, 能够使乳化剂聚集在其表面上, 形成“胶束”区域, 从而提高了在乳液聚合体系中的分散性和稳定性。

4. 学位论文 [张志杰](#) [原位生成纳米SiO₂/丙烯酸树脂复合涂饰剂的研究](#) 2006

该研究采用乳液聚合原位合成了纳米SiO₂/丙烯酸树脂皮革复合涂饰剂。首先进行了纳米SiO₂/丙烯酸树脂合成的配方设计, 试验中主要考虑了正硅酸乙酯(TEOS)水解缩合过程中各因素的影响, 如丙烯酸酯类单体、硅烷偶联剂和抑制剂等。同时对丙烯酸酯类单体、乳化剂、引发剂的种类以及反应温度进行了选择。然后采用单因素试验和正交试验系统地优化了原位生成纳米SiO₂/丙烯酸树脂的制备条件, 通过测试聚合物的抗张强度、撕裂强度、断裂伸长率、耐水性、耐有机溶剂性、乳液的浊值、固含量、离心稳定性等指标, 对单体的物质的量之比、引发剂用量、乳化剂用量、聚合时体系pH值、TEOS用量、偶联剂用量、抑制剂用量等影响因素进行了考察。采用红外光谱(FT-IR)、透射电镜(TEM)、示差扫描量热分析(DSC)、多媒体显微镜分别对纳米复合涂饰剂的乳液、成膜及其加入交联剂后的纳米复合涂饰剂的乳液、成膜进行了检测。FT-IR检测了纳米复合涂饰剂结构的变化; TEM研究了纳米复合树脂乳液的微观结构; 对丙烯酸树脂膜、纳米复合涂饰剂成膜以及加入交联剂后纳米复合涂饰剂成膜分别进行了DSC分析。最后将纳米复合涂饰剂以及加入交联剂后的纳米复合涂饰剂用于皮革涂饰, 并与常规丙烯酸树脂涂饰剂进行了对比, 综合考察了涂饰后单样的各项性能。

纳米SiO₂/丙烯酸树脂的合成配方为: 聚合单体为丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA), 乳化剂为OP-10和十二烷基硫酸钠(SDS), 引发剂为过硫酸铵, 反应温度为80℃; 合成方法为半连续加料种子乳液聚合法。同时发现, 适量丙烯酸酯类单体的存在不影响TEOS的水解缩合, 硅烷偶联剂可抑制纳米SiO₂粒子的团聚, 抑制剂可有效降低TEOS的水解缩合速率。原位生成纳米SiO₂/丙烯酸树脂的单因素试验结果得出: BA和MMA的物质的量之比为2:1, 乳化剂与单体物质的量之比为3%, 引发剂与单体物质的量之比为0.5%, TEOS与单体物质的量之比为1%, 硅烷偶联剂与单体物质的量之比为5%, 抑制剂与单体物质的量之比为1.5%, 体系pH为6。

根据单因素试验结果对原位生成纳米SiO₂/丙烯酸树脂复合涂饰剂的制备条件进一步采用正交试验优化, 得出其最佳条件为: 乳化剂与单体物质的量之比为3%, 引发剂与单体物质的量之比为0.2%, TEOS与单体物质的量之比为2%, 硅烷偶联剂与单体物质的量之比为6%, 抑制剂与单体物质的量之比为1%。纳米SiO₂/丙烯酸树脂复合涂饰剂的红外光谱(FT-IR)、透射电镜(TEM)观察结果表明: 纳米复合树脂中有-Si-O-Si-结构生成; 纳米SiO₂粒径为10nm~15nm, 且分散均匀, 无团聚现象; 多媒体显微镜观察结果显示复合涂饰剂乳液中乳胶粒分布均匀, 粒径较小。

DSC分析结果表明: 纳米SiO₂/丙烯酸树脂复合涂饰剂的玻璃化转变温度(Tg)较丙烯酸树脂提高, 但聚合物结晶度下降; 加入交联剂后, 纳米复合涂饰剂的Tg升高, 且力学性能发生较大改变, 其中抗张强度提高137.2%, 断裂伸长率、撕裂强度分别下降52%、4%。

纳米SiO₂/丙烯酸树脂复合涂饰剂的实验室应用试验结果表明: 纳米复合树脂涂饰单样的透气性、透水性较丙烯酸树脂涂饰后的单样分别提高了89%和10.5%, 耐干、湿擦有所改善, 涂层颜色深度提高。皮革厂应用试验结果与实验室应用结果相差较大, 纳米复合树脂涂饰后的单样除耐干、湿擦有所提高外, 其它性能与丙烯酸树脂涂饰后的单样相比都有不同幅度的下降。

5. 期刊论文 [刘立柱](#) [马红杰](#) [朱兴松](#) [金镇镐](#) [樊渝江](#) [Liu Lizhu](#) [Ma Hongjie](#) [Zhu Xingsong](#) [Jin Zhenhao](#) [Fan](#)

[Yuhuang](#) [纳米SiO₂表面改性研究 -化工新型材料](#)2007, 35(11)

以乙醇为分散介质, 用硅烷偶联剂 γ -(2,3-环氧丙基)氧化丙基三甲氧基硅烷(KH-560)对纳米SiO₂进行表面改性。讨论了偶联剂用量对SiO₂改性的影响, 并采用红外光谱、热失重、扫描电镜、表面羟基滴定等手段表征改性效果。结果表明, 硅烷偶联剂与纳米SiO₂发生化学反应并接到SiO₂表面, 改性后的SiO₂在有机物中的分散性明显改善。

6. 期刊论文 [王美英](#) [余庆彦](#) [刘国栋](#) [瞿雄伟](#) [WANG Mei-ying](#) [SHE Qing-yan](#) [LIU Guo-dong](#) [QU Xiong-wei](#) [硅烷偶联](#)

[剂表面接枝包覆纳米SiO₂的研究 -高分子材料科学与工程](#)2005, 21(6)

采用硅烷偶联剂 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)处理纳米SiO₂, 并用FT-IR、 ζ -电势、TG、TEM对纳米SiO₂的处理效果进行了表征。结果表明, 纳米SiO₂的接枝率随偶联剂MPS加入量的增加而增加; 当pH值为4, MPS/SiO₂为50%, 反应温度为110℃、时间为90 min时, 纳米SiO₂表面MPS的接枝包覆率可达35.7%; 此时纳米SiO₂粒子在乳液中的分散更为均匀。

7. 会议论文 [赵同建](#) [符新](#) [王江](#) [李光](#) [助剂在纳米SiO₂/NR复合材料制备中的用量研究](#)

利用乳液共沉原理, 研究Na₂S₂O₃H₂O与盐酸在助剂的作用下生成的纳米SiO₂乳液与天然胶乳共凝制得纳米SiO₂/NR复合材料。采用正交实验方法, 探讨了硅烷偶联剂、表面活性剂、成核剂和分散剂的用量等因素对纳米SiO₂/NR复合材料性能及结构的影响, 获得制备纳米SiO₂/NR复合材料的最佳工艺。

8. 学位论文 [王美平](#) [纳米SiO₂/丙烯酸树脂的沉淀法制备及其原位改性](#) 2008

纳米SiO₂具有高介电、高耐热、高耐湿、高填充量、低膨胀、低应力、低摩擦系数等优越特性, 在光子晶体、催化剂载体、精密陶瓷材料、橡胶、涂料、色谱填料及高分子复合材料等诸多领域有着非常广泛的应用前景。纳米SiO₂粒子处于热力学不稳定的状态, 容易团聚, 直接加入到基体中, 由于粒子的团聚而不能发挥其应有的作用。另外, 纳米SiO₂表面是亲水性的, 与有机基体的相容性较差, 与基料之间结合力弱, 易造成界面缺陷, 从而导致产品性能下降。为充分发挥纳米SiO₂的优越性能, 必须对纳米SiO₂粒子进行表面改性, 以降低粒子间的团聚, 提高粒子的分散稳定性。因此研究纳米SiO₂的制备及改性方法, 提高其与有机基体的相容性, 具有重要的理论意义和实用价值。论文以天然优质粉石英自制的玻璃水Na₂O-3.1SiO₂为基本原料、硅烷偶联剂KH-550、KH-560、KH-570为改性剂、HCl为沉淀剂、聚乙二醇为表面活性剂, 采用化学沉淀法制备了分散性较好的改性纳米SiO₂粉体。研究了硅烷偶联剂KH-550、KH-560、KH-570对溶液中生成的二氧化硅粒子表面原位改性的影响及机理, 优化了制备及原位改性纳米SiO₂粉体的工艺条件。利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、热分析仪及粒度计对制备产物进行了表征, 探讨了体系的pH值、溶液中各物质浓度等因素对制备物性能的影响。

表征结果表明, 制备的改性纳米SiO₂呈无定形非晶态结构; 粒子分散性较好, 呈球形, 粒径60~80 nm; 纳米SiO₂表面的羟基与硅烷偶联剂发生了化学键合; 改性纳米SiO₂与有机基体的相容性有较大提高, 硅烷偶联剂KH-550、KH-560、KH-570都是有效的改性剂。综合分析认为, 化学沉淀法原位改性纳米SiO₂的较佳工艺条件为: 水玻璃浓度: 0.3mol/L; 氨水浓度: 0.9mol/L; 乙醇浓度: 2.6mol/L-3.7mol/L; 聚乙二醇用量: 0.9g/L; 硅烷偶联剂KH-550用量: 10%; 硅烷偶联剂KH-560、KH-570用量: 15%; 烘干温度: 80℃。

9. 期刊论文 [高轶](#) [赵素合](#) [刘晓](#) [Gao Yi](#) [Zhao Suhe](#) [Liu Xiao](#) [纳米SiO₂粉体有机化程度的表征及评价 -合成橡胶工](#)

[业](#)2006, 29(6)

采用热分析法研究了硅烷偶联剂KH-570、KH-590、KH-792与纳米SiO₂粉体间的缩合反应过程, 用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析了KH-792用量与纳米SiO₂粉体表面羟基峰面积之间的关系, 考察了KH-570、KH-590、KH-792改性纳米SiO₂粉体填充溶聚丁苯橡胶(SSBR)复合材料的性能。结果表明, 硅烷偶联剂与纳米SiO₂在90℃左右发生缩合反应, 用缩合度可表征硅烷偶联剂对纳米SiO₂粉体的改性程度; KH-792的用量为1~3份时, 改性纳米SiO₂粉体表面的羟基基团缩合度显著增加。3种偶联剂改性纳米SiO₂均能改善SSBR复合材料的力学性能, 其中KH-570的改性效果较差; 当KH-590或KH-792用量为3份时, 复合材料的力学性能最佳。KH-590或KH-792改性的纳米SiO₂粉体在橡胶基体中的分散性明显得到改善, 用其填充SSBR复合材料在应变试验范围内的储能模量变化值、损耗模量和损耗因子均低于纯SiO₂填充SSBR复合材料。

10. 学位论文 [张学军](#) [纳米材料对大豆蛋白生物胶黏剂的影响研究](#) 2008

本文以大豆分离蛋白(SPI)为原料, 采用纳米SiO₂和纳米CaCO₃进行修饰, 研究纳米颗粒的添加量、反应温度和时间对SPI胶黏强度的影响; 采用纳米SiO₂和化学试剂尿素共同修饰大豆分离蛋白(SPI)的方法, 进一步提高SPI的胶黏强度, 并研究了冷冻干燥对胶黏剂的胶黏强度、耐水性和对大豆蛋白二级结构的影响, 同时做了储藏研究; 采用纳米SiO₂或者在此基础上与尿素共同修饰大豆7S与11S球蛋白, 研究了纳米SiO₂添加量对经尿素处理的球蛋白胶黏强度的影响; 利用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂分别改性纳米二氧化硅和碳酸钙的颗粒表面, 确定了最佳工艺, 并探讨了可能的胶黏机理。实验结果表明, 纳米SiO₂和纳米CaCO₃能够明显增加SPI胶黏剂的胶黏强度, 但应用纳米CaCO₃的效果不如纳米SiO₂。随着纳米添加量、反应时间和反应温度的增加, 胶黏强度有着先增大后减小的趋势, 响应面分析法得出了最佳胶黏强度的工艺条件: 纳米SiO₂添加量约为1%, 纳米CaCO₃碳酸钙添加量约为2%, 反应温度分别为66℃、70℃, 反应时间约为1h。当用1%纳米SiO₂和3mol/L尿素共同修饰SPI时, 胶黏剂的黏度与胶黏强度最大; 松木的耐水性最差, 纳米SiO₂、尿素及共同修饰SPI均没有提高胶黏剂的耐水性; 冷冻干燥对胶黏剂胶黏强度、耐水性、蛋白质结构影响不显著。红外光谱研究表明, 纳米SiO₂的添加并未显著改变大豆蛋白的二级结构, 冷冻干燥的影响也不显著, 而尿素溶液的加入对大豆蛋白二级结构影响明显, 使大豆蛋白 β -折叠结构部分变为无规卷曲和 β -转角; 储藏研究表明冷冻干燥处理胶黏剂的效果较好, 延长了保质期。

7S和11S球蛋白白时的研究表
1%的纳米SiO₂使大豆7S和11S球蛋白的胶黏强度明显增大, 结合1mol/L尿素共同修饰后7S和11S球蛋白时的胶黏强度达到最大值; 樱桃木上的胶黏强

度比在其它木材上的胶黏强度高；纳米SiO₂修饰后7S和11S球蛋白的焓变无明显变化，但1mol/L尿素使球蛋白发生了部分变性，蛋白质分子结构部分展开并维持一定量的二级结构，使纳米SiO₂与球蛋白分子的相互作用更加充分，从而提高胶黏强度。偶联剂的引入不利于胶黏强度的继续增大，钛酸酯偶联剂改性纳米CaCO₃的最佳用量为2.5%，反应时间为1h，反应温度约为70℃；硅烷偶联剂改性纳米SiO₂的最佳用量为1%，反应时间为1h，反应温度约为70℃。

本文链接：http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hgxxcl200909028.aspx

下载时间：2010年3月29日