

SiO₂/酚醛树脂核壳纳米颗粒制备研究

王彦斌^{1,2} 张紫朋^{1,2*} 张德华^{1,2} 苏 琼^{1,2} 王宏刚³

(1.西北民族大学化工学院,兰州 730030;2.甘肃省高校环境友好复合材料与生物质利用重点实验室,兰州 730030;3.中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,兰州 730000)

摘 要 以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱液、氨水为催化剂和去离子水、无水乙醇为溶剂,以甲醛、间苯二酚缩合形成酚醛树脂作为包覆层,采用溶胶-凝胶法制得砖红色二氧化硅(SiO₂)/酚醛树脂(RF)(SiO₂/RF)核壳纳米颗粒。研究表明:制得的 SiO₂/RF 核壳纳米颗粒微观形貌为规整的圆球状,形成了核壳结构;纳米颗粒平均粒径 280nm,纳米颗粒的壳层平均厚度为 11nm;SiO₂/RF 核壳纳米颗粒的 C、O、Si 元素的摩尔浓度比为 1:1.72:0.75。

关键词 SiO₂,核壳结构,纳米颗粒,溶胶-凝胶法

Preparation of SiO₂/phenolic resin core-shell nanoparticle

Wang Yanbin^{1,2} Zhang Zipeng^{1,2} Zhang Dehua^{1,2} Su Qiong^{1,2} Wang Honggang³

(1.College of Chemical Industry,Northwest Minzu University,Lanzhou 730030;
2.Key Laboratory for Utility of Environment-Friendly Composite Materials and Biomass in
Universities of Gansu Province,Lanzhou 730030;3.State Key Laboratory of Solid Lubrication,
Lanzhou Institute of Chemical Physics,Chinese Academy of Sciences,Lanzhou 730000)

Abstract The brick red silica(SiO₂)/resorcinol-formaldehyde resin(RF) core-shell nanoparticles were prepared via sol-gel method using ethyl-orthosilicate (TEOS) as precursor solution, ammonia as catalyzer, deionized water and anhydrous ethanol as solvents, phenolic resin which was condensation formed by resorcinol and formaldehyde as a coating layer. The experimental results showed that the testing products' microstructure was neat and globular. It formed a core-shell structure. The average diameter of particle was 280nm and the average thickness of shell was 11nm. C, O, Si element of molar concentration ratio was 1:1.72:0.75.

Key words SiO₂, core-shell structure, nanoparticle, sol-gel method

纳米 SiO₂ 为无定型白色粉末,是一种无味、无毒、大比表面积及无污染的非金属功能材料,同时也是世界上大规模工业化生产产量最高的一种纳米粉体材料^[1-2]。纳米 SiO₂ 具有极小粒径、拥有良好的亲水性、补强性和增稠性,广泛应用橡胶、涂料、医药和油墨等领域^[3]。此外,它还具有优良的机械性能和耐摩擦性,是一种十分重要的无机增韧功能性填料,在高分子复合材料的摩擦性能改性中也有极大的应用^[4-5]。但是,纳米 SiO₂ 表面能高,处于热力学非稳定状态,极易聚集成团^[6],不易与有机物等物质充分混合,同时 SiO₂ 表面亲水疏油,在有机介质中难以均匀分散^[7],使得该物质在有机物混合改性方面没有得到很好的应用。有效改善 SiO₂ 的不良特性,使其发挥更大的实用价值,是科研人员重要的研

究方向。

本研究采用溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂,并在反应过程中加入甲醛、间苯二酚缩聚形成酚醛树脂(RF)来对 SiO₂ 进行包覆改性,制得 SiO₂/RF 核壳纳米颗粒,并对制得的 SiO₂/RF 核壳纳米颗粒进行了测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(TEOS)、氨水(25%~28%),均为分析纯,西陇化工股份有限公司;无水乙醇(分析纯),利安隆博华(天津)医药化学有限公司;甲醛(分析纯),天津化学试剂有限公司;间苯二酚(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;蒸馏水、三级水,实验室

作者简介:王彦斌(1967-),男,博士,教授,主要从事环境友好复合材料研究。

联系人:张紫朋(1990-),男,硕士,主要研究方向为高分子复合材料。

自制。

磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;水热合成反应釜(KH-150 型),西安常仪仪器设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, IFS 66v/s 型),德国布鲁克公司;透射电子显微镜(TEM, JEM100SX 型),日本电子公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, TF20 型),美国 FEI 公司;动态激光散射仪(DLS, Zetasizer Nano 3600 型),英国马尔文仪器有限公司。

1.2 样品制备

在锥形瓶中加入适量乙醇、去离子水、浓氨水。在室温下,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 10min,转速为 1000r/min;然后在锥形瓶中加入正硅酸乙酯和乙醇的混合溶液,1min 后将转速降为 650r/min;然后每隔 10min 先后分别加入间苯二酚和甲醛,添加完毕后,使反应在室温下进行 1d,等待 SiO₂ 成型,以及间苯二酚和甲醛缩合为 RF 预聚体;将试液转入水热合成反应釜(KH-150 型,西安常仪仪器设备有限公司)中在 100℃ 下进行水热反应 1d^[8]。反应完成后,离心分离收集,并通过水和乙醇各清洗若干次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥处理,即制得 SiO₂/RF 核壳纳米颗粒^[9]。

1.3 SiO₂/RF 纳米颗粒的形成原理

实验中, SiO₂ 球体快速生成,硅粒子外表面带负电,由于静电吸引的作用, NH₄⁺ 离子吸附在硅粒子表面,从而防止 SiO₂ 球体再次聚合生长并且有助于不稳定的胶体悬浮的生成。与此同时, SiO₂ 粒子形成过程中,在 OH⁻ 离子的催化下,间苯二酚和甲醛发生了缓慢反应生成了大量的羟甲基取代物。带负电的大量羟甲基取代物由于静电作用会被 NH₄⁺ 离子吸引而吸附在 SiO₂ 球体表面,羟甲基取代物进一步缩合形成酚醛树脂包覆层,最终生成 SiO₂/RF 核壳结构微粒^[9]。

1.4 样品测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, IFS 66v/s 型,德国布鲁克公司)分析样品结构。采用透射电子显微镜(TEM, JEM100SX 型,日本电子公司)观察样品形态结构。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, TF20 型,美国 FEI 公司)对样品进行元素的组成及比例测试。采用动态激光散射仪(DLS, Zetasizer Nano 3600 型,英国马尔文仪器有限公司)分析样品粒径分布情况。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

SiO₂/RF 纳米颗粒的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 471cm⁻¹、800cm⁻¹ 处是 Si—O—Si 键的对称伸缩振动吸收峰, 1105cm⁻¹ 处是 Si—O 非对称伸缩振动吸收峰, 该几处峰均为 SiO₂ 的特征峰, 说明 TEOS 在氨水的催化作用下水解合成了 SiO₂; 3456cm⁻¹ 处是 SiO₂ 表面羟基的非对称伸缩振动峰^[10]; 除此之外, 1635~1446cm⁻¹ 之间的峰为苯环的骨架伸缩振动峰。综上所述, 可以从元素结构上推断 SiO₂/RF 纳米颗粒被合成成功。

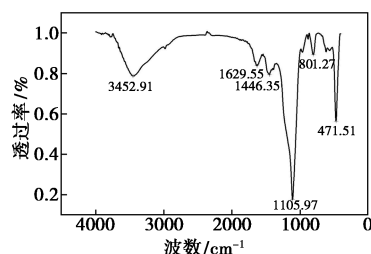


图1 SiO₂/RF 纳米颗粒的 FT-IR 谱图

2.2 TEM 分析

SiO₂/RF 纳米颗粒的 TEM 图见图 2。从图 2(a) 可以看出, SiO₂/RF 纳米颗粒呈圆球状, 形状规整。从图 2(b) 可明显观察到 SiO₂/RF 纳米颗粒的 RF 外壳和 SiO₂ 核心的核壳结构, 形状规整, 可以说明 SiO₂/RF 纳米颗粒的核心确实为纳米 SiO₂, 外表层为 RF 树脂。

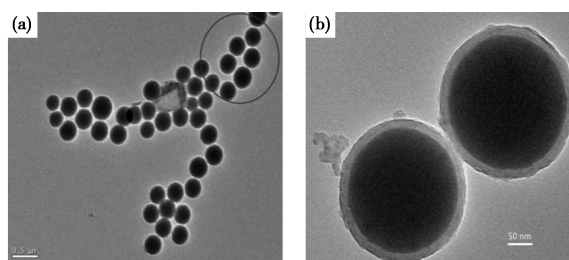


图2 不同放大倍率下 SiO₂/RF 纳米颗粒的 TEM 图

[(a) × 20000; (b) × 200000]

2.3 粒径分析

采用动态激光散射仪(DLS, Zetasizer Nano 3600 型,英国马尔文仪器有限公司)对样品进行测试。测试结果表明:样品的平均粒径为 282.4nm, 主要粒径为 206.1nm。

SiO₂/RF 纳米颗粒粒径及壳层厚度的 TEM 图见图 3。从图可以看出, SiO₂/RF 纳米颗粒的平均粒径为 280nm, 而产品外包覆层 RF 树脂的平均厚

度为 11nm。

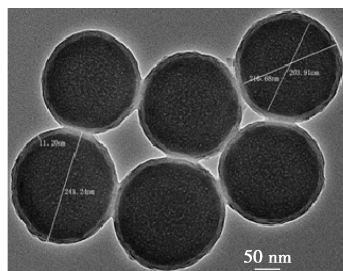


图 3 SiO_2/RF 纳米颗粒粒径及壳层厚度的 TEM 图

2.4 元素分析

SiO_2/RF 纳米颗粒的 XPS 谱图见图 4。从图可以看出,制得的 SiO_2/RF 纳米颗粒纯度较高,全谱峰值平滑且单纯, $\text{Si}2\text{p}$ 元素结合能为 101.8eV; $\text{O}1\text{s}$ 元素结合能为 531.0eV,与有关参考文献描述的 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{Si}2\text{p}$ 的结合能为 531.0eV、101.8eV^[11] 完全一致,这从侧面证明 SiO_2 确实被生成; $\text{C}1\text{s}$ 元素的结合能为 284.6eV,符合标准碳源的范围^[12],数据可以作为参考。研究结果表明: SiO_2/RF 纳米颗粒的 C 元素、O 元素、Si 元素的摩尔分数分别为 28.77%、49.62%、21.60%,采用的制备工艺合格。C、O、Si 元素的摩尔浓度比为 1:1.72:0.75。

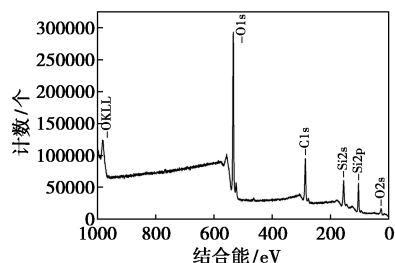


图 4 SiO_2/RF 纳米颗粒的 XPS 谱图

3 结论

采用溶胶-凝胶法成功制得 SiO_2/RF 核壳纳米颗粒。制得的 SiO_2/RF 核壳纳米微观形貌为规则

的圆球状,拥有以 RF 为壳、 SiO_2 为核的核壳结构,平均粒径 280nm,且不易团聚,纳米颗粒的壳层平均厚度为 11nm。 SiO_2/RF 核壳纳米颗粒的 C、O、Si 元素的摩尔浓度比为 1:1.72:0.75。

参考文献

- [1] 芳明.纳米二氧化硅的制备、表面改性和应用前景[J].精细化工原料及中间体,2011(1):19-23.
- [2] 禹坤.纳米二氧化硅的生产及应用现状[J].现代技术陶瓷,2005,26(4):28-32.
- [3] 郑婧,陈晓晖.超细二氧化硅的制备和表征[J].硅酸盐通报,2008,27(6):1109-1113.
- [4] 张文根,张学英,祝保林,等.纳米二氧化硅的表面处理对纳米二氧化硅改性脲酸酯树脂摩擦学性能的影响[J].摩擦学学报,2009,29(3):288-292.
- [5] 王建华,宋敏,李金龙,等.水溶性纳米二氧化硅添加剂的制备及摩擦学性能研究[J].摩擦学学报,2011,31(2):118-123.
- [6] 李伟,朱红.有机硅-无机硅纳米复合物的制备及结构表征[J].西安石油大学学报(自然科学版),2008,23(3):61-64.
- [7] 郭小华,马剑琪.表面修饰 SiO_2 纳米微粒的制备及其摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2009,34(8):39-41.
- [8] Fuertes A B, Vallejogón P, Sevilla M. One-step synthesis of silica@resorcinol-formaldehyde spheres and their application for the fabrication of polymer and carbon capsules.[J].Chemical Communications,2012,48(49):6124-6126.
- [9] Liu J, Qiao S Z, Liu H, et al. Extension of the stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres[J]. Angewandte Chemie, 2011,50(26):5947-5951.
- [10] 曹颖春,李萧,邢玉屏.矿物红外光谱图谱前言与索引[M].沈阳:辽宁省地质局中心实验室,1982,6-89.
- [11] 杨勇,朱子康,漆宗能.溶胶-凝胶法制备可溶性聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合材料的研究:溶胶-凝胶转变过程和反应机理的研究[J].功能材料,1999,30(1):78-81.
- [12] 白述铭,田建华,马换梅,等.锰掺杂硒硫化镉光阳极的制备与光电性能[J].无机化学学报,2015,31(7):1365-1372.

收稿日期:2016-12-07

修稿日期:2017-12-05

(上接第 171 页)

- [9] Naito K, Onta M, Kogo Y. The effect of adhesive thickness on tensile and shear strength of polyimide adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 36(11): 77-85.
- [10] Hu Z, Li S, Zhang C. Synthesis and properties of polyamide-imides containing fluorenyl cardo structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(4): 2494-2501.
- [11] Ghaemy M, Alizadeh R. Synthesis of soluble and thermally stable polyimides from unsymmetrical diamine containing 2,4,5-triaryl imidazole pendent group[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(6): 1681-1688.
- [12] 颜善银, 吉春艳, 徐祖顺, 等. BAPP-PBAP-ODPA 共聚聚酰亚

胺的合成[J].合成树脂及塑料,2010,27(4):26-29.

- [13] 黄明富,颜善银,陈川,等.DABA-BAPP-BPADA 共聚聚酰亚胺的合成与性能[J].合成技术及应用,2010,25(4):10-14.
- [14] Zhang Y, Shen J, Li Q, et al. Effect of the adding of rod-like attapulgite upon the properties of polyimides produced by random copolycondensation[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(14): 4973-4982.
- [15] Hsiao S H, Chen Y J. Structure-property study of polyimides derived from PMDA and BPDA dianhydrides with structurally different diamines[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(4): 815-828.

收稿日期:2016-10-14