

科学研究

SiO₂/聚丙烯酰胺核壳复合材料的制备研究

戴姗姗 寇子敏 刘 艳 彭 皓

(西南石油大学化学化工学院,成都 610500)

摘 要 首先使用 KH-550 对纳米 SiO₂ 进行表面改性,通过测试其亲油化度(HD)值以及控制相关影响因素得到的最佳改性条件为:KH-550 占单体质量分数的 6%,反应温度为 30℃,反应时间为 1.5h。然后通过 Schulman 法配制含有改性纳米 SiO₂ 和单体丙烯酰胺的微乳液,通过其表观透明度以及稳定性优选出的微乳液配方为:V(油):V(水)=3:2,ω(乳化剂)=25%(占油相),ω(助乳化剂)=25%(占油相),ω(单体)=50%(占水相)。最后通过反相微乳液聚合制备出核壳结构的 SiO₂/聚丙烯酰胺复合材料,对其进行了红外光谱分析和透射电镜分析表征。

关键词 纳米 SiO₂, 表面改性, 微乳液, 反相微乳液聚合, 聚丙烯酰胺, 复合材料

Research on preparation of nano-SiO₂/polyacrylamide core-shell composite

Dai Shanshan Kou Zimin Liu Yan Peng Hao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University,
Chengdu 610500)

Abstract Firstly, using silane coupling agent KH-550 to modify the surface of nano-SiO₂, according to measuring HD value of modified nano-SiO₂, the optimal modifying condition was selected that the mass fraction of KH-550 6%, the reaction temperature 30℃ and the response time 1.5h. Secondly, using Schulman method, the micro-emulsion was got. To judge the compounding effect of micro-emulsion, the apparent degree of transparency and stability of micro-emulsion were observed. The optimized formula of microemulsion preparation was that V(oil):V(water)=3:2, ω(emulsifier)=25%, ω(co-emulsifier)=25% and ω(monomer)=50%. Finally, the composite was prepared through the inverse micro-emulsion polymerization method. The infrared spectrum analysis and transmission electron microscopy was used to characterize the product.

Key words nano-SiO₂, surface modification, microemulsion, inverse microemulsion polymerization, polyacrylamide, composite

聚丙烯酰胺凭着自身优异的特性一直受到学者的青睐^[1-6],特别是聚丙烯酰胺复合材料的发展更是日益迅速,核壳结构无机颗粒/聚丙烯酰胺复合材料就是热门之一^[7]。核壳结构无机颗粒/聚合物复合材料是由无机相和有机相通过特定的结合方式而形成的一类复合粒子^[8]。与原来的材料相比,这种核壳结构的复合材料不仅保存了聚合物的特性,而且在力学性能、热学性能和光学性能等方面都有很大的提高^[9-14],无机颗粒/聚丙烯酰胺复合材料特殊的双层结构使材料同时具有优异的溶胀性、选择吸收性、刚性、抗剪切性等,这些特点使得这种复合材料

可以应用到吸水树脂的研究或者石油开采过程中的调剖堵水环节。

本研究选择纳米 SiO₂ 作为核心材料,丙烯酰胺作为聚合物单体,合成了 SiO₂/聚丙烯酰胺核壳复合材料。由于纳米 SiO₂ 表面具有很多处于不同状态的带有活性的羟基^[15],使得纳米 SiO₂ 具有强烈的亲水性。与聚合物不相容性、极易团聚^[16]的特点。为了解决上述问题,使用 KH-550 对纳米 SiO₂ 进行表面改性,得到具有疏水性和聚合活性的改性纳米 SiO₂。然后选择 Schulman 法^[17]配制含有改性纳米 SiO₂ 和单体丙烯酰胺的微乳液,保证其聚合

基金项目:国家自然科学基金(51304163);中国博士后科学基金(2014M562507XB)

作者简介:戴姗姗(1982-),女,副教授,主要从事高分子材料合成、高分子物理的教学和科研工作。

在微乳液极小的液滴单元中进行,从而很好地控制产物粒径处于纳米范围。因为利用反相微乳液聚合^[18-20]得到的聚合物具有很多优点,例如纳米粒径均一、吸水能力强^[6,21-24]等,所以本研究选择 Schulman 法合成具有核壳结构的 SiO₂/聚丙烯酰胺核壳复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

柴油、纳米 SiO₂ (工业级);无水乙醇、正己醇、六偏磷酸钠、丙烯酰胺、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、甲叉双丙烯酰胺(MBA)、 γ -氨丙基三乙氧基 KH-550、山梨糖醇酐油酸酯 Span-80、失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚 Tween-80,均为分析纯,成都科龙化工试剂厂。

超声波清洗器(JK-50B 型),合肥金尼克机械制造有限公司;电热鼓风干燥器,天津市泰斯特仪器有限公司;恒温磁力搅拌器(85-2 型),上海司乐仪器有限公司;红外光谱仪(FT-IR)(WQF-520 型),长沙科美分析仪器有限公司;透射电镜(TEM)(JEOL-1200EX),日本电子株式会社。

1.2 纳米 SiO₂ 的表面改性

将纳米 SiO₂ 加入到三口烧瓶中,然后缓慢地加入无水乙醇直至将 SiO₂ 溶解呈糊状,再将 KH-550 溶于糊状液中,超声分离 1h 之后将烧瓶固定于恒温水浴锅中,在中等转速下搅拌反应数小时;最后将产物反复清洗、烘干以便得到改性纳米 SiO₂。

1.3 微乳液的配制

配制油相:称取柴油置于烧杯中,接着向其中加入乳化剂 Span-80 和 Tween-80 [$m(\text{Span-80}) : m(\text{Tween-80}) = 3:1$],再加入改性 SiO₂ 和分散剂六偏磷酸钠。

配制水相:向烧杯中加入纯水,再加入适量的单体丙烯酰胺并溶解水中。

配制微乳液:在中等转速下向油相中平稳缓慢地加入水相,体系变得混浊,形成乳状液,继续搅拌 1h。然后缓慢滴加助乳化剂正己醇,最后得到澄清透明的微乳液。

1.4 SiO₂/聚丙烯酰胺核壳复合材料的合成

将微乳液加入到三口烧瓶中,将烧瓶固定于恒温水浴锅中,分别在瓶口接上温度计、搅拌装置和冷凝管。向烧瓶中通入 N₂ (时间 1h),调节微乳液 pH 至 9 左右。在中等转速下向烧瓶中依次加入 MBA 和引发剂,聚合反应结束后将产物反复清洗、烘干得

到核壳结构的复合材料。

2 结果与讨论

2.1 改性 SiO₂ 亲油化度值的测定

用乙醇法^[25]测试改性 SiO₂ 的亲油化度。用量筒量取 50mL 纯水,将 1g 改性 SiO₂ 置于其中,再向量筒中缓慢地滴加乙醇,直至改性 SiO₂ 全部被浸湿,记录乙醇的加入量,亲油化度值的计算见式(1):

$$HD = V / (50 + V) \times 100\% \quad (1)$$

式中,HD 为亲油化度,%;V 为乙醇的加入量,mL。

2.1.1 KH-550 用量对 HD 值的影响

在改性温度 25℃、反应时间 2h 的条件下,考察了 KH-550 用量对 HD 值的影响见图 1。从图可知,随着 KH-550 用量的增加,HD 值先上升随后有所降低。当 KH-550 用量为 6% 时,HD 值最大,说明此时纳米 SiO₂ 的亲油度最高。当 KH-550 用量较少时,KH-550 与纳米 SiO₂ 表面的羟基发生反应,使羟基数量减少,亲油度增加,HD 值增加;之后继续增加 KH-550 用量会导致纳米颗粒的团聚,所以 HD 值有所降低。故 KH-550 适宜的用量为 6%。

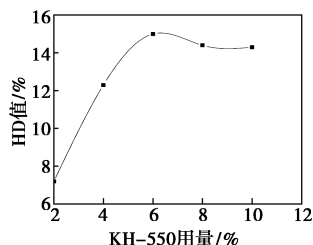


图 1 KH-550 用量对 HD 值的影响

2.1.2 改性温度对 HD 值的影响

在改性剂用量为 6%、反应时间 2h 的条件下,考察了改性温度对 HD 值的影响见图 2。从图可以看出,HD 值随着改性温度的上升先缓慢增加接着快速增加最后降低,当改性温度为 30℃ 时,HD 值最大。出现这种现象的原因是:在温度较低的情况下,体系根本无法提供足够的能量满足反应的需要,

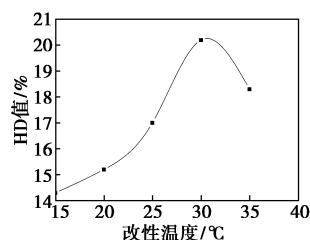


图 2 改性温度对 HD 值的影响

所以 HD 值偏低;但是改性温度过高会使 KH-550 自身失活,从而使得改性效果受到影响。故反应温度控制在 30℃ 比较理想。

2.1.3 改性时间对 HD 值的影响

在改性剂用量为 6%、反应温度 30℃ 的条件下,考察了改性时间对 HD 值的影响见图 3。由图可知,HD 值随着反应时间的延长呈现出饱和曲线趋势。当反应时间低于 1.5h 时,反应时间越长,HD 值越大;当反应时间超过 1.5h,HD 值随着反应时间的延长几乎保持恒定。分析可得:当反应时间过短时,KH-550 对纳米 SiO₂ 的改性作用还没有充分发挥;饱和时间点之后,体系处于平衡状态,继续延长反应时间对 HD 值几乎无影响。故 1.5h 是适宜的反应时间。

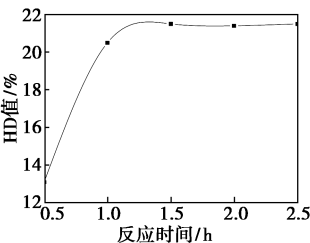


图 3 改性时间对 HD 值的影响

2.2 微乳液稳定性和表观透明度的评价

从宏观角度来说,微乳液如果更透明和澄清,则说明其分散相尺寸控制得更小,分布更均匀而且团聚现象更少;另一方面可以从微乳液保持稳定的时间来进行评价,稳定性更好则说明配制效果更好。本实验将从表观透明度和稳定性方面对微乳液的性能进行评价,并以此优化实验条件。

在大量预实验的基础上,已得到微乳液配制的大概用量和比例,为系统地评价和优化实验条件,选择油水体积比、乳化剂用量、助乳化剂用量这 3 个因素来进行控制变量的单因素评价实验。

2.2.1 油水体积比对微乳液的影响

在乳化剂用量(占油相质量分数)15%、助乳化剂用量(占油相质量分数)15%、单体质量分数(占水相)40%的条件下,考察了油水体积比对微乳液的影响(见表 1)。

表 1 油水体积比对微乳液稳定性和混浊程度的影响

油水体积比	微乳液的稳定性	微乳液的混浊程度
1:1	体系很不稳定,极易破乳	非常混浊,几乎不透明
4:3	稳定性增加,可维持 0.5h 左右	较透明
3:2	平行实验中最稳定,长期不破乳	相比之下最澄清
2:1	由于体系较稀,稳定性不错	水相太少不利于合成
3:1	体系更为稀薄,稳定性不错	水相太少不利于合成

从表 1 可以看出微乳液性能受油水体积比的影响是不容小觑的。反相微乳液是油包水型的体系,油水体积比越小,即体系中油相所占比例越小,形成反相微乳液时就越不利于将水相完全包裹住,故油水体积比较小的情况下,微乳液很难配制成功,即使配制成功,其稳定性也非常不理想;另一方面,如果油水体积比过大,油相远多于水相,则体系中形成的微乳液小液滴太少,这会直接影响之后的合成反应,导致产率不佳。所以在良好的稳定性和体系透明澄清的前提下,应尽量选择较小的油水体积比,由此确定 3:2 是微乳液配制较理想的油水体积比。

2.2.2 乳化剂用量对微乳液的影响

在油水体积比为 3:2、助乳化剂用量 15%、单体质量分数为 40% 的条件下,考察了乳化剂用量对微乳液的影响(见表 2)。

表 2 乳化剂用量对微乳液稳定性和混浊程度的影响

乳化剂用量/%	微乳液的稳定性	微乳液的混浊程度
10	无法配制稳定的微乳液	乳化剂过少,配制不成功
15	勉强合成微乳液但极易破乳	有明显混浊
20	配制的微乳液比较稳定	不完全澄清,略有沉淀
25	稳定,能长期保存	几乎不浑浊
30	稳定,能长期保存	出现油状悬浊

乳化剂是微乳液的关键组成,乳液与微乳液成分上最大的区别就体现在乳化剂用量上,配制普通的乳液乳化剂只需单体质量分数的千分之几,但是配制微乳液乳化剂的量常常需要单体质量分数的 10% 以上,这是因为稳定的微乳液体系的形成,需要非常多的乳化剂来作用于比表面积大而且数量庞大的小液滴表面。从表 2 可以看出:当乳化剂用量过少时,不能成功地配制微乳液,体系呈明显的乳液状;乳化剂用量过多会导致饱和,反而影响体系的均匀性。故乳化剂用量为 25% 是理想的选择。

2.2.3 助乳化剂用量对微乳液的影响

在油水体积比为 3:2、乳化剂用量 25%、单体质量分数为 40% 的条件下,考察了助乳化剂用量对微乳液的影响见表 3。

表 3 助乳化剂用量对微乳液稳定性和混浊程度的影响

助乳化剂用量/%	微乳液的稳定性	微乳液的混浊程度
10	无法配制出微乳液	配制不成功
15	稳定性欠佳,易破乳	有明显混浊,效果不好
20	稳定性一般,数小时破乳	有略微沉淀
25	稳定性不错,长时间保存	完全澄清
30	稳定性差,易破乳	虽澄清但不稳定

从表 3 可知:助乳化剂用量太少时,根本无法成功配制微乳液;助乳化剂用量过多会导致微乳液体系的稳定性变差。由此可以确定适宜的助乳化剂用量为 25%。

2.3 FT-IR 分析

产物的 FT-IR 谱图见图 4。从图可知:在 3420cm^{-1} 左右出现吸收峰,该吸收峰是 N—H 键不对称伸缩振动特征吸收峰;在 1640cm^{-1} 处也出现了吸收峰,该吸收峰是酰胺基中羰基 C=O 的伸缩振动特征吸收峰。 $3420, 1640\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰能够证明产物中含有大量的酰胺基。 1410cm^{-1} 附近出现吸收峰,该吸收峰是饱和 C—H 键的变形振动特征吸收峰;在 2840cm^{-1} 处出现吸收峰,此吸收峰是饱和 C—H 键的伸缩振动特征吸收峰,这两处的吸收峰能够证明产物中存在 $-\text{CH}_2-$ 基团;在 1120cm^{-1} 附近出现吸收峰,此吸收峰是聚合物中骨架上 C—C 链的特征吸收峰。从图 4 还发现, $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 波长范围内没有 $=\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动吸收峰,可以说明产物中不存在 C=C 键,证明单体已发生了聚合反应。结合以上分析,可以确定产物中的聚合物就是聚丙烯酰胺。

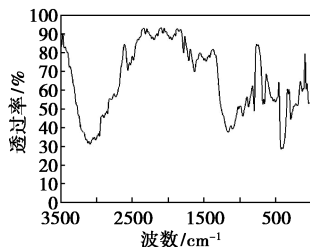


图 4 产物的 FT-IR 谱图

2.4 TEM 分析

图 5(a)是 $0.5\mu\text{m}$ 视野下产物的 TEM 图,可以明显发现核壳结构已经形成,深色部分是无机相纳米 SiO_2 核心,周围浅色部分则是有机相聚丙烯酰胺。聚合物呈拉长型可能是由于合成过程中机械搅拌导致团聚造成的影响。图 5(b)是 100nm 视野下

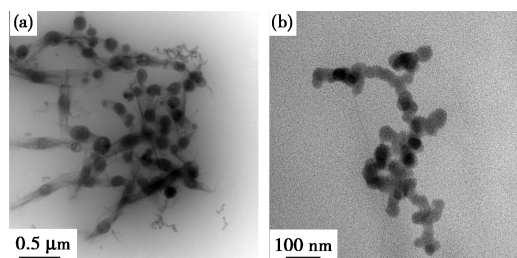


图 5 不同视野下产物的 TEM 图

[(a)产物在 $0.5\mu\text{m}$ 视野下的 TEM 图;

(b)产物在 100nm 视野下的 TEM 图]

产物的 TEM 图,核壳结构被更明显地表征出来,而且整体尺寸小于 100nm 。

3 结论

探究了核壳结构 SiO_2 /聚丙烯酰胺复合材料的制备及表征,整个实验由 3 个部分组成:纳米 SiO_2 的表面改性、微乳液的配制以及复合材料的合成反应。第一步利用 KH-550 对纳米 SiO_2 进行表面改性,通过测试改性 SiO_2 亲油化度 HD 值随着相关影响因素的变化,可以得到 SiO_2 改性的最佳条件:KH-550 占单体质量分数的 6%,反应温度为 30°C ,反应时间为 1.5h。第二步通过 Schulman 法先将柴油、乳化剂以及在最佳的 SiO_2 改性条件下得到的改性纳米 SiO_2 配成油相,同时配制丙烯酰胺单体水溶液将其作为水相,优选出来的微乳液配制配方如下: $V(\text{油相}):V(\text{水相})=3:2$,乳化剂用量(占油相质量分数)为 25%,助乳化剂用量(占油相质量分数)为 25%,单体的质量分数(占水相)为 50%。第三步以过硫酸铵/亚硫酸氢钠作为引发剂,通过反相微乳液聚合法合成所需产物。通过 FT-IR 测试表征了产物特征官能团的存在进而证明了反应的成功进行,还通过 TEM 直观表征了产物核壳结构的存在。

参考文献

- [1] Kozakiewicz J J, Dauplaise D L. Microemulsion functionalized polymers; US, 4956400[P]. 1989-11-16.
- [2] Chang K T, Frampton H, Morgan J C. Composition and method for recovering hydrocarbon fluids from a subterranean reservoir; US, 6454003B1[P]. 2002-12-17.
- [3] Ryles R G, Honig D S, Harris E W, et al. Cross-linked and amphoteric polymeric microparticles; US, 5171808[P]. 1991-06-07.
- [4] Neff R E, Ryles R G. Cross-linked cationic polymeric microparticles; US, 4968435[P]. 1991-02-19.
- [5] Dawson J C, Le H V. Method of controlling production of excess water in oil and gas wells; US, 5465792[P]. 1995-07-07.
- [6] 王磊, 张建强, 李瑞冬, 等. 丙烯酰胺类反相微乳液聚合研究及应用进展[J]. 油田化学, 2009, 26(4): 458-463.
- [7] 曾令子. 聚丙烯酰胺/ SiO_2 纳米复合凝胶的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [8] 曹康丽, 史铁钧, 曹金燕, 等. 分散聚合法制备 SiO_2 /PAM 核壳复合微球[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 42-45.
- [9] Siavash Taheri, Muhammad Shadman, Zohreh Ahadi, et al. A molecular dynamics simulation to investigate the thermal properties of SWCNT/poly(phenylenesulfone) nanocompos-

- ites[J].Int Nano Lett,2014,4:112-115.
- [10] Zhang Jian, Lou Jianzhong, Shamsuddin Ilias, et al. Thermal properties of poly(lactic acid) fumed silica nanocomposites: experiments and molecular dynamics simulations[J]. Polymer, 2008, 49: 2381-2386.
- [11] Seunghwa Yang, Maenghyo Cho, Zohreh Ahadi, et al. Scale bridging method to characterize mechanical properties of nanoparticle/polymer nanocomposites[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93: 043111-043113.
- [12] Wang Yuhua, Wang Weihua, Zhang Zhiqiang, et al. Study of the glass transition temperature and the mechanical properties of PET/modified silica nanocomposite by molecular dynamics simulation[J]. European Polymer Journal, 2016, 75: 36-45.
- [13] Hyunseong Shin, Seongmin Chang, Seunghwa Yang, et al. Statistical multiscale homogenization approach for analyzing polymer nanocomposites that include model inherent uncertainties of molecular dynamics simulations[J]. Composites Part B, 2016, 87: 120-131.
- [14] 刘艳霞, 杨小红, 纪卿, 等. 聚合物基纳米 Al₂O₃ 复合材料的制备方法及其性能研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(4): 84-87.
- [15] 翟晓瑜, 张秋禹, 徐庶, 等. 超细二氧化硅的改性及其在润滑油中的应用[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(3): 483-487.
- [16] Jana S C, Jain S. Dispersion of nanofillers in high performance polymers using reactive solvents as processing aids[J]. Polymer, 2001, 42(16): 6897-6905.
- [17] Hoar T F, Sehulman J H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle[J]. Nature, 1943, 52: 102.
- [18] Lenong Y S, Candau F. Inverse microemulsion polymerization[J]. J Phys Chem, 1982, 86(13): 2269-2271.
- [19] Candau F, Leong Y S, Pouyet G, et al. Inverse micromulsion polymerization of acrylamide: characterization of the water in oil micromulsion and the final micromulsion[J]. Colloid interf Sci, 1984, 101(1): 167-18.
- [20] Capek L, Fialova L, Berek D. On the kinetics of inverse emulsion polymerization of acrylamide[J]. Design Monom Polym, 2008, 11(2): 123-137.
- [21] 徐相凌, 殷亚东, 葛学武, 等. 微乳液聚合研究进展[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(3): 478-485.
- [22] 张稳, 韩晓东, 苏红莹, 等. 反相微乳液法制备纳米凝胶的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(9): 178-183.
- [23] 杜荣荣, 刘祥. 反相微乳液聚合制备丙烯酸酯类聚合物微球的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 3065-3074.
- [24] 武哲, 李小瑞, 王磊, 等. 改性聚丙烯酰胺纳米微球的合成及其在调剖堵水上的应用[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(19): 208-211.
- [25] 翟晓瑜, 张秋禹, 王小强, 等. 亚微米 SiO₂ 微球的制备与改性[J]. 化学工程, 2010, 38(3): 72-75.
- 收稿日期: 2017-02-04
修稿日期: 2018-02-27
- *****

(上接第 134 页)

- [6] Wan Z, Darling R B, Anantram M P. Programmable diode/resistor-like behavior of nanostructured vanadium pentoxide xerogel thin film[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(45): 30248-30254.
- [7] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D. Electrical switching and mott transition in VO₂[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000, 12(41): 8837-8845.
- [8] Gorzkowski M T, Orlik M. Electrochemical oscillations and bistability during anodic dissolution of vanadium electrode in acidic media-part II. The model[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15(11/12): 2321-2330.
- [9] 刘军枫. 功能氧化物纳米材料的液相合成与性质研究[D]. 北京: 清华大学, 2007.
- [10] Lee J W, Lim S Y, Jeong H M, et al. Extremely stable cycling of ultra-thin V₂O₅ nanowire-graphene electrodes for lithium rechargeable battery cathodes[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(12): 9889-9894.
- [11] Qu Q T, Shi Y, Li L L, et al. V₂O₅•0.6H₂O nanoribbons as cathode material for asymmetric supercapacitor in K₂SO₄ solution[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(6): 1325-1328.
- [12] Avansi W, Ribeiro C, Leite E R, et al. Vanadium pentoxide nanostructures: an effective control of morphology and crystal structure in hydrothermal conditions[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(8): 3626-3631.
- [13] Livage J. Vanadium pentoxide gels[J]. Chemistry of Materials, 1991, 3(4): 578-593.
- [14] Zhai T, Liu H, Li H, et al. Centimeter-long V₂O₅ nanowires: from synthesis to field-emission, electrochemical, electrical transport, and photoconductive properties[J]. Advanced Materials, 2010, 22(23): 2547-2552.
- [15] Abello L, Husson E, Repelin Y, et al. Structural study of gels of V₂O₅: vibrational spectra of xerogels[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1985, 56(3): 379-389.
- [16] Sanchez C, Livage J, Lucazeau G. Infrared and raman study of amorphous V₂O₅[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1982, 12(1): 68-72.
- [17] Kim H S, Chauhan K R, Kim J, et al. Flexible vanadium oxide film for broadband transparent photodetector[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(10): 101907-101911.
- [18] 何雪. 氧空位对有序多孔金属氧化物薄膜物性的影响[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2013.
- 收稿日期: 2018-01-09
修稿日期: 2018-04-10