

多壁碳纳米管/ Fe_3O_4 / SiO_2 /聚氯乙烯 共混膜的制备及性能研究

杨亚红 招 扬 朱天旭 胡家玮

(兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730050)

摘 要 采用浓硫酸/浓硝酸(体积比 3:1)混酸改性、超声混融和化学水热法配制负载 Fe_3O_4 的多壁碳纳米管(MWCNTs),将酸化改性的 MWCNTs/ Fe_3O_4 与纳米级 SiO_2 以适当比例混合超声研磨所得添加剂 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 与聚氯乙烯(PVC)、聚乙二醇(PEG)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAC)共混制膜,获得 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 共混膜。通过对膜的纯水通量、溶胀度、孔隙率、平均孔径和牛血清蛋白(BSA)截留率进行比较,结果发现:MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 的接触角为 68.1° ,纯水通量为 $111\text{L}\cdot\text{m}^2/\text{h}$,BSA 截留率为 73.9%,皆较 PVC 膜有所提高,且膜的抗张强度(2.09MPa)和延伸率(17.01%)较 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜有所提高。

关键词 多壁碳纳米管,纳米级 SiO_2 ,多壁碳纳米管/ Fe_3O_4 ,共混超滤膜

Preparation and property of MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC blend film

Yang Yahong Zhao Yang Zhu Tianxu Hu Jawei

(College of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Using the mixed acid modification which the ratio of concentrated sulfuric acid and concentrated nitric acid was 3:1, ultrasonic mixing and chemical hydrothermal method, Fe_3O_4 loaded MWCNTs was configured, the acid modified MWCNTs/ Fe_3O_4 and nanometer silica (SiO_2) with the appropriate proportion of mixed income ultrasonic grinding additives MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 was blended with PVC, PEG and N,N -two acetamide(DMAC) to obtain MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC blend film. Based on compared the membrane flux, swelling degree, porosity, average pore size and bovine serum albumin (BSA) rejection rate, the results showed that the contact angle of MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC was 68.1° , the pure water flux of $111\text{L}\cdot\text{m}^2/\text{h}$, the retention rate of BSA was 73.9%, which was higher than that of PVC film. The tensile strength (2.09MPa) and elongation (17.01%) were higher than those of MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC.

Key words MWCNTs, nano SiO_2 , MWCNTs/ Fe_3O_4 , blend ultrafiltration membrane

负载 Fe_3O_4 的多壁碳纳米管(MWCNTs/ Fe_3O_4)增大了复合材料的比表面积^[1],降低了介电性能,提高了磁性^[2];MWCNTs/ Fe_3O_4 具有超顺磁性^[3],可很好去除重金属离子^[4];而且 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /聚氯乙烯(PVC)还具有表面效应、小尺寸效应等物理效应^[5]。陈利等^[4,6-7]发现 MWCNTs 可以提高 PVC 膜的亲水性等性能,但延长率有所降低,韧性较差。

纳米级 SiO_2 是亲水性物质,吸附性能好。黄剑坤等^[8]发现 SiO_2 /MWCNTs 具有良好的吸附性能、化学和热稳定性能;寇伍轩等^[9]发现将 MWCNTs/ SiO_2 添加到环氧树脂(EP)中,可以提高 EP 的分解

和耐热温度,增大 EP 的弯曲、抗冲击强度和韧性。 SiO_2 不仅价格低廉且具有很好的黏度、较大的比表面积和表面能。许昆鹏^[10]发现 SiO_2 可以提高聚氨酯/PVC 共混膜的机械和过滤性能等。

用于膜制备的材料主要有 PVC、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜树脂(PES)、聚丙烯腈(PAN)等,其中 PVC 因性价比高优点被广泛应用。本实验选取 PVC 为研究对象,通过研究负载 MWCNTs/ Fe_3O_4 ^[11]和 SiO_2 作为添加剂与 PVC 所成膜的亲水性等性能的变化情况,以期在不降低 PVC 膜部分性能的情况下,弥补 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜延伸率和韧性的不足。

基金项目:甘肃省自然科学基金 A 类项目(1506RJZA099 和 1506RJZA096)

作者简介:杨亚红(1976-),女,博士,副教授,主要研究方向为水质净化机理研究及其新材料新工艺。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

MWCNTs(直径 10~20nm,纯度 97%,比表面积 100~160m²/g),深圳纳米港有限公司;聚氯乙烯(PVC),成都西亚化工股份有限公司;SiO₂,广州市天河区大观嘉翰化工经营部;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、海藻酸钠,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;聚乙二醇(PEG,分子量 200),天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;双酚 A(>99.0%)、诺氟沙星(NOR:98%)、腐殖酸(分析纯),阿拉丁试剂有限公司。

恒温振荡器(THZ-82A 型),常州澳华仪器有限公司;真空干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;循环水式真空泵[SHZ-D(Ⅲ)型],巩义市子华仪器有限公司;超滤杯(YL-300 型),上海羽令过滤器材有限公司;涂膜器(KTQ-Ⅱ型),广州德满亿仪器有限公司;紫外-可见光分光光度计(8453 型),Agilent 公司;接触角测试仪(OCA15 型),Dataphysics 公司;高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM, MERLIN 型),卡尔蔡司公司;万能拉力机(5697 型),INSTRON 公司;磁力搅拌器(RH basic 1 型),IKA 公司。

1.2 共混膜的制备

取定量 MWCNTs 溶于浓 H₂SO₄ 和浓 HNO₃ (体积比为 3:1)中,在 65℃、40W 条件下超声 4h,将混合液进行抽滤直至中性,将所得固体在 80℃下真空干燥 12h,充分研磨,得 MWCNTs 固体。取 FeCl₃·6H₂O 和 FeSO₄·7H₂O(摩尔质量比为 2:1)连同 0.5g MWCNTs 溶于 500mL 纯水中超声 0.5h;在氮气保护和 50℃条件下充分震荡 0.5h,加热至 65℃,滴加 NaOH 溶液至 pH>12,继续搅拌 1h 冷却至室温,将溶液进行抽滤,直至中性,最后在 80℃下真空干燥 12h,充分研磨,得 MWCNTs/Fe₃O₄ 固体。取适量硅溶胶于 150℃下真空干燥 24h,将晶体颗粒研磨备用。取质量比为 1:1 的 MWCNTs/Fe₃O₄ 和 SiO₂ 混溶,在常温、40W 条件下超声 20min,将混合液置于 120℃下真空干燥 12h,充分研磨得 MWCNTs/Fe₃O₄/SiO₂ 添加剂。

取 0.65g MWCNTs/Fe₃O₄/SiO₂ 溶于 DMAC 中,在常温、40W 条件下超声 20min,依次将 PVC 和 PEG 溶于溶液中,充分搅拌 12h,然后静置脱泡 12h;取出铸膜液,在室温下用涂膜器在干燥的玻璃板上刮成厚度 400μm 的薄膜,静置 1min 后立即浸

入凝固浴(无水乙醇 60%)中;待膜脱落后,将膜在纯水中浸泡 24h 以脱除溶剂,最后将所得的膜自然晾干待用;以同样方法制备纯 PVC 和 MWCNTs/Fe₃O₄/PVC 膜,3 种膜的成膜条件见表 1。

表 1 3 种膜的成膜条件

膜名称	PVC/ g	PEG/ mL	DMAC/ g	MWCNTs/ Fe ₃ O ₄ /g	MWCNTs/ Fe ₃ O ₄ / SiO ₂ /g
纯 PVC	14	1	85.00	无	无
MWCNTs/Fe ₃ O ₄ / PVC	14	1	84.35	0.65	无
MWCNTs/Fe ₃ O ₄ / SiO ₂ /PVC	15	1	84.35	无	0.65

1.3 膜的性能表征与测试

采用 SEM 对膜表面进行表征,表征前将样品烘干,压片表征;采用接触角测量仪测膜的接触角,将膜充分干燥后,粘在载玻片上,滴 1μL 去离子水在膜表面,用接触角测试仪进行测量,每个膜样取 5 个不同的点进行测量,取平均值;采用万能拉力机测试膜的机械强度,将膜充分干燥,剪取 1.5cm×10cm 的长条,将拉伸速度设定为 5mm/min,测 3 次取平均值。溶胀度(DS,%)按式(1)计算;膜孔隙率(β,%)与平均孔径(r,mm)分别采用重量法^[12]和过滤速率法^[13]进行测量,计算公式见式(2)和式(3);膜通量按式(4)计算;截留率按式(5)计算。

$$DS = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_w 为膜浸入水中后质量不发生变化时的质量,g; W_d 为膜烘干后的质量,g。

$$\beta = \frac{(M_2 - M_1)/d_k}{(M_2 - M_1)/d_w + M_1/d_{密}} \times 100\% \quad (2)$$

$$r = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta dV}{\varepsilon AP}} \quad (3)$$

式中, M_1 为干膜质量,g; M_2 为湿膜质量,g; d_k 为去离子水密度,0.998g/cm³; $d_{密}$ 为共混膜密度,近似取 1.4g/cm³; η 为纯水黏度,8.9×10⁻⁴Pa·s; d 为膜的厚度,350×10⁻⁶m; V 为单位时间过滤水的体积,m³/s; A 为膜的有效过滤面积,m²; P 为过滤压力,100kPa。

$$J = \frac{dV}{A \cdot dt} \quad (4)$$

式中, J 为纯水通量,L/(m²·h); A 为膜的有效过滤面积,m²; dV 为透过纯水的体积,m³; dt 为透过 dV 的纯水所需要的时间,s。

$$R = (1 - C_p - C_i) \times 100\% \quad (5)$$

式中, R 为截留率, %; C_i 为原液浓度, mg/L; C_p 为产水浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 膜表面与机械性能表征

含大量表面羟基的链状 SiO_2 和羟基化 MWCNTs/ Fe_3O_4 ^[1] 的加入会显著地改善膜的亲水性, 从而加快分相速度, 增加孔隙的形成, 孔径也变得更均匀, 这样的膜结构更有利于提高膜的水通量和截留率^[10]。PVC 膜、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜和 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜的 SEM 图见图 1, 其中 PVC 膜和 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜采用高倍 SEM 测量, MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜采用钨丝 SEM 测量。

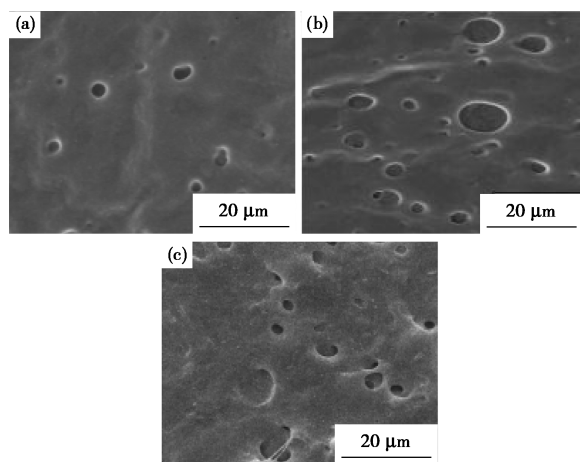


图 1 PVC 膜(a)、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜(b)和 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜(c)的 SEM 图

由图可知, 3 种膜表面均分布有不均匀的孔隙, MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜的孔隙明显比 PVC 膜多且孔径大小相差不大, 这是因为添加剂的加入极易与 PVC 材料引起团聚现象^[2,10,14] 导致部分膜孔堵塞从而引起孔径减小^[10], 在成孔过程中, 部分团聚粒子在膜中形成孔缺陷, 纳米级的 SiO_2 也提供了更多的固相成孔位点, 从而促进了微孔的形成^[15], 可见添加剂的加入增加了膜的孔隙率。另外, PVC 膜表面光滑, MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜表面较为粗糙, 且有部分凸起颗粒, 这可能是由于 MWCNTs/ Fe_3O_4 和 SiO_2 因为质量比为 1:1, 链状的 SiO_2 所占比例较大, 极易引起团聚现象^[10] 造成的。

膜的抗张强度和延伸率等部分参数可以表征膜机械性能的强弱, 膜的抗张强度和延伸率越大, 膜的

抗压能力和机械性能越强, 在过滤时越不容易脆断。由表 2 可知, 本实验达到了预期效果, MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜的抗张强度和延伸率都较 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜有所提高, 这是由于 SiO_2 具有很好的粘性^[16], 因此在延伸时能更好地将断面连接不至于很快断裂, 而且 SiO_2 具有较大的比表面积和表面能, 可以使 PVC 材料吸附在其表面, 但 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜较 PVC 膜在抗张强度和延伸率上都降低不少, 这可能是因为 MWCNTs/ Fe_3O_4 与 SiO_2 质量比为 1:1, 导致 SiO_2 量较少不能充分发挥作用^[16], 也有可能是因为 SiO_2 含量较多极易造成分布不均, 从而造成膜不同部分的机械性能不同。

表 2 3 种膜的机械性能

膜名称	抗张强度/MPa	延伸率/%
纯 PVC	2.27	22.78
MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC	2.06	15.93
MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC	2.09	17.01

2.2 添加剂的加入对膜亲水性的影响

PVC 膜、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜和 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜的水接触角变化情况见图 2。由图可知, 纯 PVC 膜的接触角为 71.4° , MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜为 68.1° , 可见 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 添加剂的加入降低了 PVC 膜的接触角, 增加了膜的亲水性, 这是因为 SiO_2 本身就是亲水性物质^[10], MWCNTs/ Fe_3O_4 也可以大幅度提高膜的亲水性, 因此膜的亲水性提高。但相比 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜(67.9°)亲水性还是

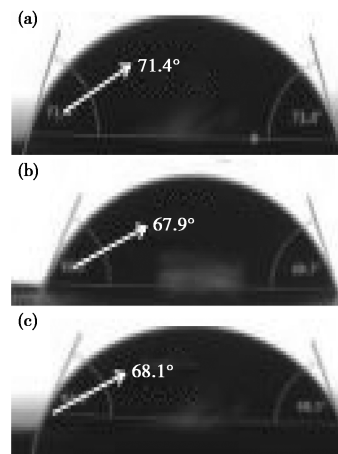


图 2 PVC 膜(a)、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC 膜(b)和 MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC 膜(c)的水接触角情况示意图

较差,这可能是因为制备添加剂过程中,采用的20min超声时间,不足以让全部 SiO_2 与材料均匀混融^[16],导致膜部分出现团聚现象(与SEM分析一致),而这种团聚部分影响了这些粒子发挥作用,导致亲水性降低^[2],也有可能是由于 SiO_2 所占比例较大,导致亲水性降低^[10]。

膜的溶胀度与孔隙率有关,膜的孔隙率越大,溶胀度越大,越有利于过滤污染物质,进而提高膜的过滤效果。PVC膜、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC膜和MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜的溶胀度曲线见图3。由图可知,MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 添加剂的加入增强了PVC膜的孔隙率。

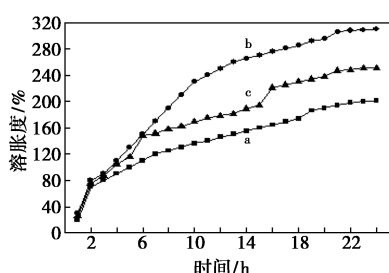


图3 PVC膜(a)、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC膜(b)和MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜(c)的溶胀度曲线图

2.3 添加剂的加入对膜孔隙率和平均孔径的影响

PVC膜、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC膜和MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜的孔隙率和平均孔径变化情况见图4。由图可知,MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 的加入使PVC膜的孔隙率和平均孔径均有所提高,孔隙率从82%提高到83%,平均孔径从32nm提高到33nm。而MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜相对于PVC膜的平均孔径相差不大,这与SEM结果一致,造成这种现象的原因可能是 SiO_2 本身较易发生团聚问题^[10],而加入的PEG对MWCNTs/ Fe_3O_4 产生影响^[5],使得部分膜孔堵塞,导致部分孔径减小,而且添加剂很容易存在搅拌不均^[2]的问题,因此造成MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜与PVC膜的平均孔径相差不大。

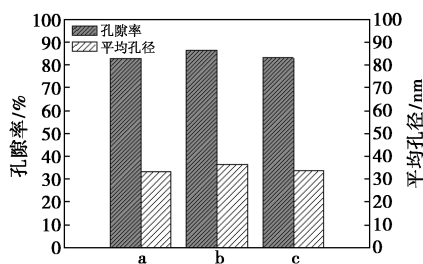


图4 PVC膜(a)、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC膜(b)和MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜(c)的孔隙率和平均孔径变化情况

2.4 纯水通量与截留率测试

膜的纯水通量和截留率与膜的表面亲水性有关,具有较强亲水性的膜对纯水的吸附性大于其他物质,因此会加大膜的纯水通量。而在膜过滤时,纯水比其他物质更容易过滤,因此截留率也会提高^[2]。PVC膜、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC膜和MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜在10min时的纯水通量和牛血清蛋白(BSA)截留率变化情况见图5。由图可知,MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜的纯水通量为 $111\text{L}\cdot\text{m}^{-2}/\text{h}$,PVC膜的纯水通量为 $92.4\text{L}\cdot\text{m}^{-2}/\text{h}$;MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜的BSA截留率为73.9%,PVC膜的BSA截留率为73.2%,MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜的纯水通量和截留率较PVC膜都有所提高,这是因为MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜的亲水性、孔隙率和平均孔径较大,因此纯水通量和截留率较大。另外,MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜的表面较为粗糙,因此能更好地截留BSA物质^[8-10],而且MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 添加剂产生的粘合作用会将部分粒子与PVC材料紧密粘合形成网状^[14,16],也起到较好的截留作用。引起MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜纯水通量较高的原因也可能是 SiO_2 所占比例较大,极易团聚,引起通量增加,截留率降低,但PVC对 SiO_2 的团聚起一定的抑制作用^[10],而且MWCNTs/ Fe_3O_4 也可以提高膜的截留率,这就是MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜的纯水通量与MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC膜相差不大而截留率比MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC低的原因。

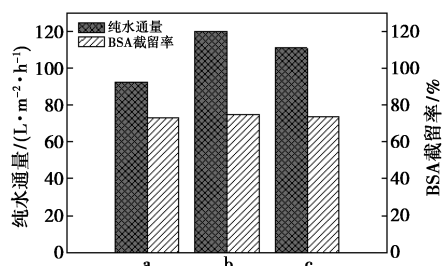


图5 PVC膜(a)、MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVC膜(b)和MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 /PVC膜(c)在10min时的纯水通量和BSA截留率的变化情况

3 结论及今后研究

(1)实验达到了预期效果,MWCNTs/ Fe_3O_4 / SiO_2 添加剂的加入不仅增加了PVC膜的亲水性和纯水通量,而且提高了孔隙率、平均孔径和BSA截留率。在加入具有较高黏度的 SiO_2 后,MWCNTs/

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PVC}$ 膜较 $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVC}$ 膜的机械性能有所增强,抗张强度和延伸率都有所增加。但是增加数值不大,这可能是因为 $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与 SiO_2 混合比例不佳造成的^[16]。

(2) SiO_2 的加入虽然提高了 $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVC}$ 膜的部分机械性能,但却影响了膜亲水性、截留率等性能的提高,可能是由于 SiO_2 所占比例较大,极易分布不均导致团聚作用^[10],也有可能是由于 SiO_2 的粘性导致膜的不同部分性能有差异^[16],基于这两点,降低了 $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVC}$ 膜的部分过滤性能。

(3) 添加剂的加入可以改变膜的部分机械性能、亲水性和过滤性能等,但添加剂本身存在搅拌不均的问题^[2],可以针对本实验增加阴性活性剂的使用,并改善 SiO_2 与 $\text{MWCNTs}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的比例,可能会达到更好的效果。

参考文献

- [1] Hou Cuiling, Li Tiehu, Zhao Tingkai, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of carbon nanotubes doped rare metal/pure carbon nanotubes double-layer polymer composites[J]. Materials and Design, 2012, 33(1): 413-418.
- [2] 吴浩,牛晓君,王彩虹,等.多壁碳纳米管序列修饰聚氯乙烯超滤膜的制备及性能研究[J].环境科学学报, 2016, 36(6): 2013-2019.
- [3] 吴浩.多壁碳纳米管功能化及与聚氯乙烯共混超滤膜的制备及性能研究[D].广州:华南理工大学, 2016.
- [4] 谭丽莎,孙明洋,胡运俊,等.功能化纳米 Fe_3O_4 磁性材料的制备及其对水中重金属离子的去除[J].化学进展, 2013, 23(12): 2147-2158.
- [5] 封余贤,乔磊磊,蓝平,等.磁性纳米四氧化三铁制备研究进展

[J].化学世界, 2014, 67(1): 50-54.

- [6] 陈利.多壁碳纳米管/聚氯乙烯复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程, 2009, 25(4): 140-143.
- [7] 曹柳南,文海荣.多壁碳纳米管/聚氯乙烯复合材料的制备[J].科学之友, 2010, 29(24): 40-41.
- [8] 黄剑坤,刘会娥,黄扬帆,等.多壁碳纳米管/二氧化硅纳米复合材料的制备及其吸油性能[J].化工学报, 2016, 94(10): 4485-4492.
- [9] 寇伍轩,赵岳,高崇杰,等. $\text{SiO}_2@\text{MWCNTs}/\text{EP}$ 纳米复合材料性能研究[J].绝缘材料, 2017, 52(4): 10-14.
- [10] 许昆鹏.二氧化硅改性聚氨酯/聚氯乙烯超滤膜的研究[J].清洗世界, 2015, 43(6): 244-246.
- [11] 孙健明,肇研,李翔,等.多壁碳纳米管表面均匀沉淀包覆四氧化三铁及其磁性能的研究[J].材料科学与工艺, 2014, 33(3): 102-107.
- [12] Ma J, Zhao Y, Xu Z, et al. Role of oxygen-containing groups on MWCNTs in enhanced separation and permeability performance for PVDF hybrid ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2013, 320(7): 1-9.
- [13] Zhang J, Xu Z, Shan M, et al. Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and antifouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 448(12): 81-92.
- [14] 许昆鹏,赵梓年,沈惠玲,等.聚氨酯/二氧化硅超滤膜的制备及其应用研究[J].中国塑料, 2014, 28(12): 79-83.
- [15] 廖娟娟,赵健全,于萍,等.不同结构二氧化硅对聚偏氯乙烯超滤膜的性能影响[J].化工进展, 2011, 31(S2): 277-281.
- [16] Hamed Eshgarf, Masoud Afrand. An experimental study on rheological behavior of non-newtonian hybrid nano-coolant for application in cooling and heating systems[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2016, 76(3): 221-227.

收稿日期: 2017-10-17

(上接第 61 页)

壁厚为 5~30nm。通过控制氨水和 TEOS 的量来控制中空 SiO_2 微球的形貌和壁厚,也可通过改变模板中 AA 的用量来控制 SiO_2 的包覆,同时可通过控制模板的粒径来控制中空 SiO_2 微球的粒径。基本上可按不同要求制备不同粒径和壁厚的中空 SiO_2 微球,以适应不同领域的需求。

参考文献

- [1] Yuan Junjie, Zhou Tian, Pu Hongting. Nano-sized silica hollow spheres: preparation, mechanism analysis and its water retention property[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(7): 1013-1019.
- [2] 罗花娟,赵彦保.中空 SiO_2 纳米微球的制备与表征[J].化学研究, 2010, 21(6): 49-52.

- [3] 顾瑶,牛奎,柯磊,等. $\text{P}(\text{St-EA-MAA})$ 模板法制备中空二氧化硅微球[J].功能材料, 2012(5): 669-672.
- [4] Cornelissen J J, Connor E F, Kim H C, et al. Versatile synthesis of nanometer sized hollow silica spheres[J]. Chemical Communications, 2003, 9(8): 1010-1011.
- [5] Deng Ziwei, Chen Min, Zhou Shuxue, et al. A novel method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2006, 18(6): 801-806.
- [6] 魏英美.聚苯乙烯微球为模板制备中空微球的研究[D].济南: 济南大学, 2009.
- [7] 段国伟,谢李昭,赵弛,等.聚合物模板微球表面电性对中空二氧化硅微球形貌的影响[J].高分子学报, 2017(5): 785-792.
- [8] 甘治平,官建国,王振杰.聚合条件对 $\text{P}(\text{St-co-AA})$ 乳胶粒子结构的影响[J].纳米材料与结构, 2005, 42(7): 318-321.

收稿日期: 2017-12-18

修稿日期: 2018-12-19