

PVC 建筑膜材用纳米 SiO_2 粒径的可控性及其羰基化研究

张春山^a, 丁新波^a, 韩建^{a,b}, 于斌^a, 徐国平^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 为研制 PVC 建筑膜材用纳米 SiO_2 粉体, 采用溶胶凝胶法制备粉体, 并用有机-无机杂化法进行改性, 以降低粉体亲水性。激光粒径仪分析表明, 随 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 摩尔比的增大, 二氧化硅粒径增大; 热重分析表明, 随 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 摩尔比的增大, 羟基含量先增加后减少, 至 1 : 1 时达到峰值; 红外分析表明, 硅烷偶联剂 KH-570 与纳米 SiO_2 粉体发生反应, 引入了羰基基团, 同时羟基数量减少。

关键词: 溶胶凝胶法; 纳米; SiO_2 ; 粒径; 羟基含量; 硅烷偶联剂

中图分类号: TU532.61 **文献标志码:** A

0 引言

PVC 膜结构材料由聚氯乙烯(PVC)涂层和聚酯纤维基层复合而成, 因其易加工、色谱广、成本低等优点, 被广泛应用于大型体育场馆、展览会场、植物观光园等建筑^[1]。但在长期使用过程中, 因紫外线侵袭等原因, 加速了 PVC 的降解, 由于 PVC 中的增塑剂向表层迁移而造成涂层表面发粘、开裂易沾污且清洁困难, 极大地影响其在建筑膜材领域中的应用。

近些年, 夜蛾、荷叶等动植物表面的超疏水和“自清洁”效应引起了人们极大的兴趣, 研究发现: 材料表面粗糙结构的构筑对膜材超疏水性能的实现至关重要^[2]。因此, 如何在 PVC 建筑膜材构筑超疏水表面, 将是提升其防污自洁性能的有效途径^[3]。经研究发现, 采用一定粒径纳米 SiO_2 构筑 PVC 膜材表面粗糙结构是较好的方法。

为了得到不同粒径的纳米 SiO_2 粉体, 本文采用溶胶凝胶法, 以不同 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量制备纳米 SiO_2 粉体, 利用激光粒径仪和热重分析

仪等研究 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 的变化对纳米 SiO_2 粒径分布和粉体表面羟基含量的影响。为了降低其表面的羟基含量, 进一步用硅烷偶联剂 KH-570 对其进行有机-无机杂化改性, 采用热重(TG)和傅里叶红外(FT-IR)对改性前后纳米 SiO_2 的结构进行了表征。本研究为 SiO_2 粉体在 PVC 建筑膜材防污自洁中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

正硅酸乙酯(TEOS, AR); 无水乙醇(AR); 氨水; 去离子水; 硅烷偶联剂 KH-570。

1.2 SiO_2 粉体的制备

首先在洁净的烧杯中依次加入适量的醇、去离子水和氨水, 磁力搅拌约 20 min 形成均匀溶液, 再缓慢地滴加正硅酸乙酯和醇的混合液, 在一定温度下恒温磁力搅拌 5 h 即生成二氧化硅溶胶。经多次醇洗离心分离后, 即得二氧化硅粉体样品。各试样的 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比如表 1 所示。

收稿日期: 2012-11-22

基金项目: 浙江省重点科技创新团队(2011R50003)

作者简介: 张春山(1987-), 男, 河南郑州人, 硕士研究生, 主要从事产业用纺织材料的开发和应用研究。

通信作者: 韩建, 电子邮箱: hanjian8@zstu.edu.cn

表1 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比

试样编号	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
$n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) :$ $n(\text{TEOS})$ 用量比	0.6 : 1	1 : 1	1.4 : 1	1.8 : 1

1.3 SiO₂ 粉体有机-无机杂化改性

将一定量 KH-570 分散在 SiO₂ 溶胶凝胶液中对其进行原位改性,在一定温度下磁力搅拌 5h 后,用超高速离心机分离出纳米二氧化硅,多次醇洗离心分离后,即得到有机-无机杂化改性的纳米 SiO₂ 粉体。

1.4 表征及性能测试

1.4.1 热重分析

采用 Pyris I 型热重分析仪对不同 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比的纳米 SiO₂ 粉体进行测试,温度范围为 20~800℃,升温速率为 20℃/min,氮气流速为 20 mL/min。

1.4.2 粒径分布

采用 LB-550 动态光散射纳米粒度分析仪对不同 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比的溶胶凝胶的粒径分布进行测试。

1.4.3 傅立叶红外

采用 KBr 压片法,用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪对纳米二氧化硅粉体的红外光谱进行测试,波数范围为 4000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径 SiO₂ 的制备

2.1.1 氨水含量对 SiO₂ 粒径分布的影响

作为前驱体的正硅酸乙酯在 OH⁻ 的作用下发生水解、缩合反应,形成 SiO₂ 晶核并缓慢生长形成 SiO₂ 颗粒。通过控制晶核的形成数量可以控制 SiO₂ 粒径的大小^[4]。氨水作为反应体系的催化剂,在其它条件不变的情况下,随着氨水浓度的增大,溶液中 OH⁻ 浓度增大;OH⁻ 浓度的增加促进了正硅酸乙酯的水解^[5],导致溶液中 SiO₂ 的临界形核浓度降低;当溶液中正硅酸乙酯浓度不变时, SiO₂ 晶核浓度越小,生成的 SiO₂ 颗粒粒径越大。使用激光粒度仪对溶胶凝胶进行粒径分析,结果见图 1。图 1 可见,所制备的 SiO₂ 粒径随 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比的增加而增大,且随 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比的增加 SiO₂ 颗粒大小分布离散性增加。

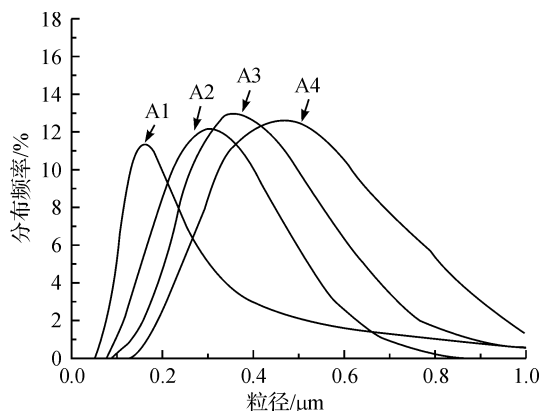


图1 不同 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比制备的 SiO₂ 的粒径分布

2.1.2 氨水含量对 SiO₂ 羟基含量的影响

根据赵存挺^[4]、戚栋明^[5]等利用 TG 对二氧化硅改性接枝率的研究,本文采用 TG 对不同 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比制备的 SiO₂ 羟基含量进行表征。笔者认为 TG 曲线中二氧化硅在 120~400℃ 范围内的失重为二氧化硅表面羟基的脱除。由图 2 可见,所制备的 SiO₂ 羟基含量先随着 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比的增大而增多,当 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比达到 1 : 1 羟基含量达到最多,而后再随之减少。

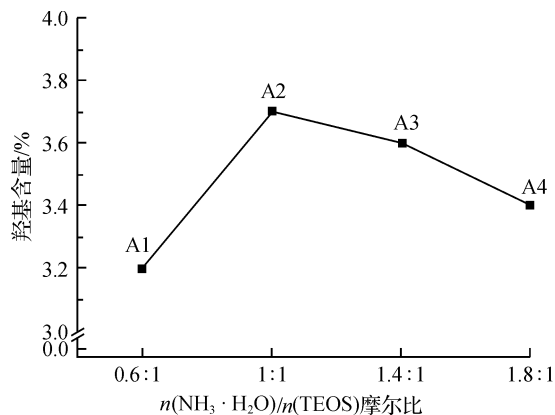


图2 不同 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ 用量比制得的 SiO₂ 的羟基含量

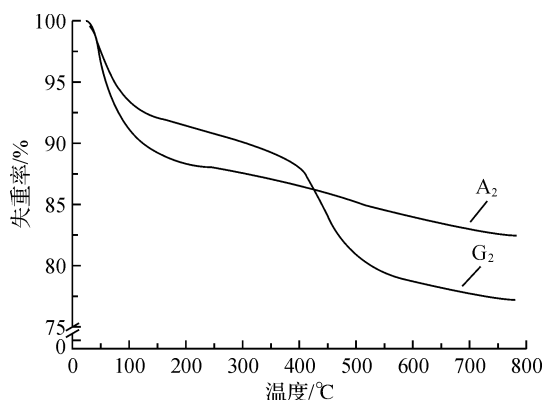
2.2 改性对 SiO₂ 粉体的影响

溶胶凝胶法碱性条件下制备的 SiO₂ 粉体表面存在较多未缩合的羟基,亲水性较强^[6]。针对 SiO₂ 粉体呈亲水性强的问题,进一步用硅烷偶联剂 KH-570 对其进行有机-无机杂化改性。本试验选取亲水性最强的 A₂ 样品作为改性对象。

2.2.1 改性 SiO₂ 粉体的 TG 分析

图 3 是未改性二氧化硅 A₂ 和改性二氧化硅 G₂ 的热重分析曲线。由图 3 中可以看出,当温度从

20℃升高到 120℃, 样品 A_2 的失重高于 G_2 。这一温度区间失重主要是纳米 SiO_2 小球表面吸附水的蒸发所致, 说明改性后 SiO_2 亲水性减弱; 在 120~400℃ 的温度区间内, 曲线 A_2 始终处在曲线 G_2 之下, 这是因为该温度区间内失重主要是由于 SiO_2 粉体硅羟基的脱除及硅羟基随温度升高逐渐缩合失水所致^[4], 而改性后 SiO_2 粉体硅羟基被硅烷偶联剂 KH-570 接枝包覆, 表面羟基含量减少; 在 400~800℃ 温度区间内, 样品 G_2 失重率远高于样品 A_2 , 这主要是因为纳米 SiO_2 改性后接枝在其表面的有机成分在高温下受热分解, 也就是 G_2 样中表面改性剂与纳米 SiO_2 之间以化学键结合后在热处理过程中出现了断裂^[7], 说明改性剂已经成功接枝到纳米 SiO_2 表面。

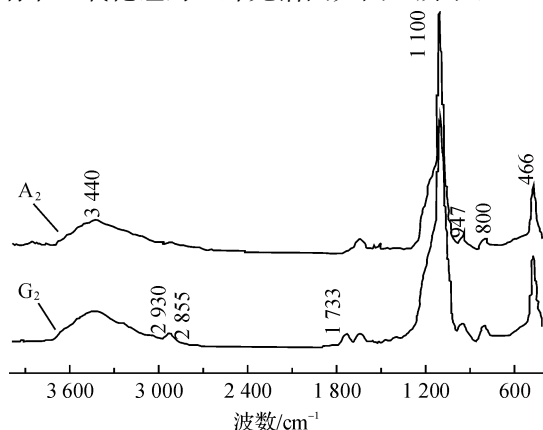


A_2 . 原样; G_2 . 改性样

图3 改性前后 SiO_2 的 TG 曲线

2.2.2 改性 SiO_2 粉体的红外光谱分析

纳米 SiO_2 经硅烷偶联剂 KH-570 表面改性后形成新的化学键, 会引起红外吸收光谱变化或直接形成新的吸收峰^[8]。经硅烷偶联剂 KH-570 改性前后纳米二氧化硅的红外光谱图如图 4 所示。



A_2 . 原样; G_2 . 改性样

图4 改性前后二氧化硅的红外分析

与未改性的二氧化硅 A_2 比较, 经硅烷偶联剂 KH-570 处理的二氧化硅 G_2 在 1100、800、469 cm^{-1} 处的特征吸收峰无明显变化, 表明用 KH-570 对纳米 SiO_2 表面改性并未改变 SiO_2 的物质组成和结构。经改性的二氧化硅 G_2 在波长为 1733 cm^{-1} 左右出现了明显的 α 、 β 不饱和酯的羰基特征吸收峰^[9], 说明一部分 KH-570 已经与 SiO_2 发生了缩合反应。 G_2 样在 2930 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1} 处出现了亚甲基伸缩振动峰, 这应该是改性剂残留所致。以上分析表明纳米 SiO_2 经硅烷偶联剂处理后实现了有机-无机杂化改性。

2.2.3 改性 SiO_2 粉体对 PVC 膜材疏水性能的影响

采用纳米 SiO_2 对 PVC 建筑膜材表面处理^[10-12] 后的水接触角如图 5 所示。图 5 显示, 经改性和未改性纳米二氧化硅颗粒涂覆后的 PVC 膜材的瞬时表面接触角分别可达 147° 和 132°, 改性后提高了 15°。这是由于未改性的纳米二氧化硅颗粒表面有大量的羟基存在, 具有很强的亲水性, 而改性过的纳米二氧化硅因实现了有机-无机杂化改性, 有效地降低了其表面羟基含量, 提高了其疏水性能。

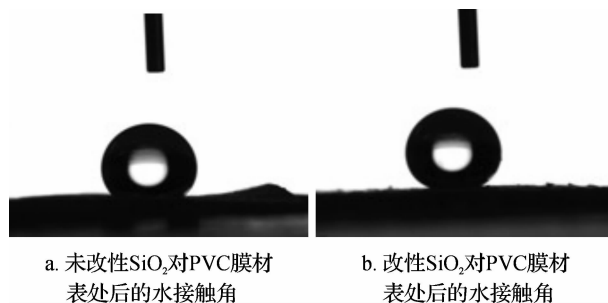


图5 改性前后 SiO_2 粉体对 PVC 膜材疏水性能的影响

3 结 论

采用溶胶凝胶法, 在保持其它反应条件不变的情况下, 通过 $n(NH_3 \cdot H_2O) : n(TEOS)$ 用量比变化制备出粒径可控的纳米二氧化硅, SiO_2 粒径随着 $n(NH_3 \cdot H_2O) : n(TEOS)$ 用量比的增大而增大; SiO_2 表面羟基含量随 $n(NH_3 \cdot H_2O) : n(TEOS)$ 用量比增大呈先增加后减小, 在 $n(NH_3 \cdot H_2O) : n(TEOS)$ 用量比为 1 : 1 时所制得粉体羟基含量最高; 利用硅烷偶联剂 KH-570 实现了对纳米 SiO_2 粉体的有机-无机杂化改性。

参考文献:

[1] 李明亮, 丁新波, 韩建, 等. PVC 膜材涂层的热稳定

- 性和表面形貌研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(5): 700-704.
- [2] 曲爱兰, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 复合SiO₂粒子涂膜表面结构及超疏水性能[J]. 无机化学学报, 2007, 10(23): 1711-1716.
- [3] 王庆军, 陈庆民. 超疏水表面的制备技术及其应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 6-10.
- [4] 赵存挺, 冯新星, 吴芳, 等. 单分散纳米二氧化硅微球的制备及羰基化改性[J]. 功能材料, 2009, 11(40): 1942-1945.
- [5] 戚栋明, 包永忠, 黄志明, 等. 纳米SiO₂粒子锚固偶氮引发剂及接枝聚甲基丙烯酸甲酯[J]. 高分子学报, 2004, 6(3): 415-418.
- [6] Pilotek S, Schmidt H K. Wettability of microstructured hydrophobic sol-gel coatings[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2003(26): 789-792.
- [7] 赵丽, 余家国, 程蓓, 等. 单分散二氧化硅球形颗粒的制备与形成机理[J]. 化学学报, 2003, 4(61): 562-566.
- [8] Ochi M, Takahashi R, Terauchi A. Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids[J]. Polymer, 2001(42): 5151-5158.
- [9] Liu Qiuping, Gao Lingxiang, Gao Ziwei, et al. Preparation and characterization of polyimide/Silica nanocomposite spheres[J]. Journal of Shaanxi Normal University, 2007, 3(35): 65-68.
- [10] Shrtcllffe N J, Mchale G, Newton M I. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams[J]. Langmuir, 2003, 19(14): 5626-5631.
- [11] Abraham Marmur. The lotus effect: superhydrophobicity and metastability[J]. Langmuir, 2004, 20(9): 3517-3519.
- [12] 宋震宇, 霍瑞亭, 周劲勋, 等. 改性SiO₂在防污自洁表面处理中的应用[J]. 涂料工业, 2009, 39(3): 6-9.

Controllability of Particle Size of Nano SiO₂ for PVC Architectural Membrane Material

ZHANG Chun-shan^a, DING Xin-bo^a, HAN Jian^{a,b}, YU Bin^a, XU Guo-ping^a

(a. School of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To develop nano SiO₂ powder for PVC architectural membrane material, this study prepares the powder with sol-gel method and uses organic-inorganic hybridization method for modification so as to reduce the hydrophilicity of the powder. The analysis of laser particle size instrument shows that the particle size of silica increases with the increase of $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ molar ratio. Thermogravimetric analysis shows that, with the increase of $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{TEOS})$ molar ratio, hydroxyl content first increases and then decreases and reaches the peak value when the molar ratio is 1 : 1. Infrared analysis shows that silane coupling agent KH-570 and nano SiO₂ powder react. Hydroxyl group is introduced and meanwhile the number of hydroxyl decreases.

Key words: sol-gel method; SiO₂; particle size; hydroxyl content; silane coupling agent

(责任编辑: 张祖尧)