

文章编号:1673-9981(2016)02-0071-05

# 纳米二氧化硅改性及其应用研究进展

何淑婷, 刘宝春

南京工业大学化学与分子工程学院, 江苏 南京 210000

**摘 要:** 纳米二氧化硅是一种应用非常广泛的无机纳米材料, 被用于涂料、塑料和橡胶等众多领域。但纳米二氧化硅的比表面能较高, 很容易发生团聚现象, 且与有机相相容性差, 所以需要纳米二氧化硅进行表面改性。将改性后的纳米二氧化硅应用到塑料、涂料和橡胶等材料中可以提高其综合性能。对近年来纳米二氧化硅的改性和应用进行了综述, 并对纳米二氧化硅应用的前景进行了展望。

**关键词:** 纳米二氧化硅; 改性; 应用

**中图分类号:** O613.72; TQ325.14

**文献标识码:** A

纳米二氧化硅是一种环境友好型材料<sup>[1]</sup>。它的结构特殊、表面含有大量的活性硅羟基、比表面积很大, 因此表现出一些奇特的物理化学特性, 如特殊的光电特性、高磁阻现象和非线性电阻现象等。此外, 纳米二氧化硅粒子具有表面界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 及在高温下仍具有很高的强度、韧性和很好的稳定性, 因而被广泛应用于涂料、橡胶、药物载体等领域。但是, 纳米二氧化硅由于表面自由能较高以至于很容易团聚, 将它作为功能填料填充聚合物基体时, 无机相和有机相之间很难相容, 导致纳米二氧化硅在有机相中分散不均匀, 使纳米二氧化硅的很多优点难以充分发挥。为此, 需要对纳米二氧化硅进行表面物理或化学改性。通过一定的工艺, 使基团与二氧化硅表面的硅羟基和不饱和键反应, 在其表面引入所需的各种活性基团, 从而改善纳米二氧化硅的性能, 使其表面硅羟基的含量减少或消除, 提高纳米二氧化硅与有机聚合物基体的相容性。

## 1 纳米二氧化硅表面改性

纳米二氧化硅表面含有大量的活性硅羟基, 可与有机硅烷、醇和酸等物质发生化学反应而对其进

行改性。改性后的纳米二氧化硅与有机相的亲性和、交联密度和反应活性提高了很多, 在有机基体中的分布更加均匀。纳米二氧化硅粒子的表面改性方法有很多<sup>[2-8]</sup>, 如偶联剂改性、接枝改性和表面活性剂处理等。根据原理不同分为物理改性和化学改性两大类, 也可以表面物理改性和化学改性相结合来改善纳米粒子的性能。表面物理改性主要是通过涂覆、包覆和吸附等方法对无机纳米粒子进行表面改性。此外, 利用紫外线辐射、等离子体照射等物理方式对纳米二氧化硅粒子表面的改性也属于物理修饰。应用比较多的是化学改性, 表面化学改性是通过纳米二氧化硅粒子表面的硅羟基和改性剂如硅烷偶联剂之间发生化学反应, 使纳米二氧化硅粒子表面的羟基数减少, 从而达到表面改性的目的。下面主要介绍表面化学改性的两种重要方法即偶联剂法和表面接枝改性法。

### 1.1 偶联剂法

采用偶联剂改性纳米二氧化硅的研究较为普遍, 偶联剂可以起到有机相和无机相之间的中介作用, 提高纳米粒子与有机体之间的相容性。常用的偶联剂有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂等, 其中硅烷偶联剂的应用更广泛。一般情况下, 偶

收稿日期: 2016-01-12

作者简介: 何淑婷(1991-), 女, 江苏连云港人, 硕士研究生。

联剂分子结构中应该具备两种基团即能与纳米二氧化硅粒子表面羟基进行反应的极性基团和能与有机物反应的有机官能团,这样才能起到桥梁作用.偶联剂法主要包括共缩聚法和后接枝法.共缩聚法是指在模板剂的作用下,以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,同时加入偶联剂共缩聚直接合成出改性纳米二氧化硅,也就是原位改性法.后接枝法是指先用某种方法制备出纳米二氧化硅粒子,再将偶联剂引入二氧化硅表面,使偶联剂与其表面活性硅羟基发生反应,在纳米二氧化硅粒子表面引入有机基团,此功能化的纳米二氧化硅和有机相之间的相容性得到提高<sup>[4]</sup>. M. Hedayati 等<sup>[5]</sup>先用高能量球磨法制备出纳米二氧化硅,再用硅烷偶联剂  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)对纳米二氧化硅粒子进行表面改性,TEM 表明修饰后的纳米二氧化硅分散性比未修饰的要好.将改性后的纳米二氧化硅加入聚醚醚酮基体中可制得聚醚醚酮/纳米  $\text{SiO}_2$  复合材料(PEEK/ $\text{SiO}_2$ ).

此外,大分子偶联剂也可以用来改性纳米二氧化硅粒子. TAI Yanlong<sup>[6]</sup>在二甲苯溶剂中以过氧化苯甲酰(BPO)作为引发剂将马来酸酐(MAH)和聚丁二烯橡胶通过接枝共聚制备了大分子偶联剂(LMPB-g-MAH).酸酐的侧基 $[-(\text{CO})_2-\text{O}-]$ 可以和纳米二氧化硅表面的活性羟基反应,聚丁二烯橡胶基可以和很多橡胶有相容性. TEM 表明大分子偶联剂提高了纳米二氧化硅粒子的分散性.

## 1.2 表面接枝改性法

纳米二氧化硅粒子表面有大量活性硅羟基,将聚合物链通过特定方式接枝到纳米二氧化硅粒子表面以便引入各种活性基团,从而对纳米二氧化硅微粒表面进行接枝改性.根据接枝到纳米二氧化硅表面的活性基团的性质不同,可以用原子转移、自由基聚合等方法接枝聚合或共聚.按改性方式不同,纳米二氧化硅的表面接枝主要分为两种,即接枝于法和接枝到法,这两种方法的顺序相反.接枝于法(graft from)是指以纳米二氧化硅为基,先用改性剂对其改性后再接枝聚合物;接枝到法(graft to)是指以聚合物为基,先接枝改性剂,再接枝二氧化硅.

毋伟等<sup>[8]</sup>将超细二氧化硅的硅烷偶联剂改性法和聚合物包覆法结合起来,利用无皂乳液聚合法在已被含双键硅烷偶联剂改性后的二氧化硅表面接枝合成聚合物,该方法可根据超细二氧化硅应用的聚

合物体系不同,有目的地对超细二氧化硅表面接枝不同性能的聚合物.研究表明,复合改性工艺可使超细二氧化硅的分散性变好.

## 2 纳米二氧化硅的应用

纳米二氧化硅应用于涂料、橡胶、塑料等材料时可以提高材料的力学、热学、电学和加工等性能,实现有机材料和无机纳米粒子的结合.

### 2.1 在涂料中的应用

丙烯酸酯广泛应用于建筑内外墙涂料,在涂料中加入一些无机纳米粒子可以改善涂料的很多性能. Ahmad Dashtizadeh 等<sup>[9]</sup>首先用表面活性剂处理纳米二氧化硅粒子,然后将甲基丙烯酸甲酯单体和丙烯酸丁酯单体在改性纳米二氧化硅表面共聚得到纳米复合物丙烯酸涂料.动态光散射(DLS)和 TEM 表明,纳米二氧化硅均匀分布在聚合物基体中.当二氧化硅含量增加时,样品的耐溶剂性增加.

UV 固化涂料具有有机物挥发物量少、化学稳定性高和常温易固化等优点,因此人们对其研究颇多. XIAO Xinyan 等<sup>[10]</sup>用紫外辐射得到 UV 固化水性环氧丙烯酸酯/纳米  $\text{SiO}_2$  杂化材料.结果表明,改性纳米二氧化硅溶胶的加入提高了水性环氧丙烯酸酯的热稳定性和阻燃性.

传统溶剂型聚氨酯容易造成环境污染,水性聚氨酯具有很多优点如环境友好性和易于加工性等,从而被广泛应用于涂料中.但水性聚氨酯在性能上也存在一些缺点,如乳液自增稠性差、力学强度比较低等,将其用于涂料时会出现粘接强度小、机械性能差和耐腐蚀性不佳等问题,若向其中加入一些特殊性能的纳米粒子可以改善水性聚氨酯的性能<sup>[11]</sup>. Hamed Dastmalchian 等<sup>[12]</sup>分别将两种不同类型的纳米二氧化硅(亲水性 Aerosil 200 和疏水性 Aerosil R805)添加到丙烯酸多元醇水性聚氨酯纳米涂料中,并对涂料的拉伸流变性能、形态和电化学反应进行分析.形态分析表明,疏水性的纳米二氧化硅和聚氨酯基体有更好的相容性;电化学阻抗分析(EIS)表明,添加疏水性纳米二氧化硅的复合材料能更好地提升钢铁的耐蚀性能. SUN Daoxing 等<sup>[13]</sup>运用点击化学对水性聚氨酯进行改性,即经过硅烷偶联剂叠氮物修饰的纳米二氧化硅和炔烃功能化的水性聚氨酯进行反应.结果表明,通过点击化学嵌入

纳米二氧化硅的水性聚氨酯材料的阻燃性、热力学稳定性、抗水性和硬度均有所提高。

2.2 在塑料中的应用

A. Dorigato 等<sup>[14]</sup>将高密度聚乙烯和气相纳米二氧化硅熔融共混后,研究复合物的热学和机械性能。结果表明:填充了改性纳米二氧化硅的复合物的热分解性能和尺寸稳定性都有所提高。当纳米二氧化硅的填充质量分数为 2% 时,聚乙烯材料的断裂应力显著提高。

聚氯乙烯是一种通用塑料,将二氧化硅纳米粒子加入聚氯乙烯中可增强和增韧复合材料。SUN Shuisheng 等<sup>[15]</sup>首先分别用二氯二甲基硅烷(DMCS)和  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)对纳米二氧化硅颗粒进行改性,然后将其与聚氯乙烯(PVC)熔融混合制备聚氯乙烯复合材料。研究发现,改性后的纳米二氧化硅对聚氯乙烯复合材料具有增强和增韧作用。

2.3 在橡胶中的应用

纳米二氧化硅是橡胶工业中常用的增强填料。ZHENG Peng 等<sup>[16]</sup>运用自组装技术制备了天然橡胶(NR)/SiO<sub>2</sub>复合物。结果表明,当添加纳米二氧化硅质量分数为 2.5%~4% 时,复合材料的拉伸强度、拉伸模量和抗张强度均有所提高。LI Yan 等<sup>[17]</sup>首先将改性剂双( $\gamma$ -三乙氧基硅丙基-)四硫烷(TESPT)在常温下水解,然后将水解产物和纳米二氧化硅在不同温度下混合制备改性纳米二氧化硅,再将不同温度下改性的纳米二氧化硅填充到丁苯橡胶中,研究其对改善橡胶性能的影响。研究表明:在 50℃ 下,改性后的纳米二氧化硅在橡胶中的分散很好,复合物的稳定性和机械性能也达到最佳。

SONG Yingze 等<sup>[18]</sup>使用六甲基二硅胺烷(HMDS)作改性剂,分别用原位改性法和非原位改性法对纳米二氧化硅进行改性,研究了不同改性法对其增强硅橡胶性能的影响。研究表明:原位改性的纳米二氧化硅能更好地增强硅橡胶。

2.4 在胶黏剂中的应用

将纳米二氧化硅进行改性后应用于胶黏剂中,可以提高胶黏剂的剥离强度、剪切强度以及冲击强度等多方面的性能<sup>[19]</sup>。

PANG Beili 等<sup>[20]</sup>先用 3-(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷对纳米二氧化硅进行改性,再以偶氮二异丁腈为引发剂,将 2-丙烯酸异辛酯、丙烯酸乙

酯和丙烯酸以溶液聚合法合成丙烯酸共聚物,然后用甲基丙烯酸缩水甘油醚将共聚物改性,引入乙烯基以便于 UV 固化,以此共聚物为树脂基体与改性纳米二氧化硅复合制备了压敏胶(PSAs)。随着改性二氧化硅添加量的增加,压敏胶的热稳定性如降解温度和残余质量都得到提高。

2.5 在医药领域中的应用

纳米二氧化硅微球具有很好的生物相容性、比表面积大、表面吸附力强、稳定性高和表面易于改性等优点,已被用于药物的担载和缓释等医疗领域。其中,空心纳米二氧化硅微球相比实心微球担载量更大<sup>[21-22]</sup>。

2.6 其它方面的应用

除上述应用外,纳米二氧化硅还在其它方面得到应用,如电子材料、包装材料等方面<sup>[23]</sup>。A. Zalewskaa 等<sup>[24]</sup>将粒径约 100 nm 的二氧化硅分别用 3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯和乙烯基三甲氧基硅烷改性,然后将改性后二氧化硅作为填料填充到聚偏二氟乙烯/六氟丙烯(PVDF/HFP)共聚物中,通过 Bellcore 两步法制备出可应用于锂离子电池的溶胶电解质。

3 结 语

纳米二氧化硅粒子是一种应用较多的无机刚性纳米材料,将其填入其它材料中可以增强增韧材料,从而使复合材料的某些性能提高。但纳米二氧化硅极易团聚,研究的焦点是界面问题和分散问题,因此改性方法的研究很重要。目前优良的改性方法还较少,人们需要研究出更多的新式改性方法。纳米二氧化硅的应用范围非常广阔,可以预见,未来纳米二氧化硅的使用不仅仅局限在涂料、橡胶、胶黏剂等传统领域,它将会进一步应用到电子材料如电极、生物材料和耐高温材料等方面。

参考文献:

[1] 韩静香,余利娟,翟立新,等. 化学沉淀法制备纳米二氧化硅[J]. 硅酸盐通报,2010,29(3):681-685.  
[2] ROSTAMI M, RANJBAR Z, MOHSENI M. Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(3):

- 899-904.
- [3] BARABANOVA A I, PRYAKHINA T A, AFANAS'EV E S, et al. Anhydride modified silica nanoparticles: Preparation and characterization [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 3168-3172.
- [4] 陈凯玲, 赵蕴慧, 袁晓燕. 二氧化硅粒子的表面化学修饰——方法、原理及应用 [J]. *化学进展*, 2013, 25(1): 95-104.
- [5] HEDAYATI M, SALEHI M, BAGHERI R, et al. Ball milling preparation and characterization of poly (ether ether ketone)/surface modified silica nanocomposite [J]. *Powder Technology*, 2011, 207(1): 296-304.
- [6] TAI Yanlong, QIANA Jiasheng, ZHANG Yuchuan, et al. Study of surface modification of nano-SiO<sub>2</sub> with macromolecular coupling agent (LMPB-g-MAH) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141(1): 354-361.
- [7] TANIGUCHI Yaoshinao, SHIRAI Kumi, SAITOH Hiroshi, et al. Postgrafting of vinyl polymers onto hyperbranched poly (amidoamine)-grafted nano-sized silica surface [J]. *Polymer*, 2005, 46(8): 2541-2547.
- [8] 毋伟, 陈建峰, 邵磊, 等. 聚合物接枝改性超细二氧化硅表面状况及形成机理 [J]. *北京化工大学学报*, 2003, 30(2): 1-4.
- [9] DASHTIZDEH A, ABDOUSS M, MAHDAVI H, et al. Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2118-2125.
- [10] XIAO Xinyan, HAO Caicheng. Preparation of waterborne epoxy acrylate/silica sol hybrid materials and study of their UV curing behavior [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 359(1): 82-87.
- [11] 曲家乐, 王全杰, 王闪闪, 等. 纳米二氧化硅改性水性聚氨酯 [J]. *皮革与化工*, 2013, 30(1): 2-6.
- [12] DASTMALCHIAN H, MORADIAN S, JALILI M M, et al. Investigating changes in electrochemical properties when nano-silica is incorporated into an acrylic-based polyurethane clearcoat [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2012, 9(2): 195-201.
- [13] SUN Daoxing, MIAO Xiao, ZHANG Kejie, et al. Triazole-forming waterborne polyurethane composites fabricated with silane coupling agent functionalized nano-silica [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(2): 483-490.
- [14] DORIGATO A, D'AMATO M, PEGORETTI A. Thermo-mechanical properties of high density polyethylene - fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment [J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(6): 1-11.
- [15] SUN Shuisheng, LI Chunzhong, ZHANG Ling, et al. Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly (vinyl chloride) composites [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(7): 1643-1652.
- [16] ZHENG Peng, KONG Lingxue, LI Sidong, et al. Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: its preparation and characterization [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(15): 3130-3139.
- [17] LI Yan, HAN Bingyong, WEN Shipeng, et al. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 62: 52-59.
- [18] SONG Yingze, YU Jinhong, DAI Dan, et al. Effect of silica particles modified by in-situ and ex-situ methods on the reinforcement of silicone rubber [J]. *Materials and Design*, 2014, 64: 687-693.
- [19] 胡孝丽, 陈启林, 许明莲, 等. 改性纳米二氧化硅在齿科光固化粘接剂中的应用 [J]. *临床口腔医学杂志*, 2014, 30(12): 714-715.
- [20] PANG Beili, RYU Chong-Min, KIM Hyung-Il. Improvement of thermal stability of UV curable pressure sensitive adhesive by surface modified silica nanoparticles [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2013, 178(18): 1212-1218.
- [21] 海罗. 基于二氧化硅纳米颗粒的抗肿瘤药物载体研究 [D]. 湖南: 湖南大学生命科学与技术研究院, 2010.
- [22] 崔媛, 李艳辉, 段潜. 多孔纳米二氧化硅球的制备及其对胰岛素的负载和释放行为 [J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(2): 240-244.
- [23] 林渊智, 苏羽航, 刘向. POE/纳米二氧化硅改性气调保鲜包装用 CPP 膜研制 [J]. *包装工程*, 2014, 35(9): 1-5.
- [24] ZALEWSKA A, WALKOWIAK M, NIEDZICKI L, et al. Study of the interfacial stability of PVdF/HFP gel electrolytes with sub-micro and nano-sized surface-modified silicas [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 1308-1313.

(下转第 80 页)

## A review on production technology of fluorescence grade $\text{Eu}_2\text{O}_3$

YANG Dehua<sup>1</sup>, LIU Zhiqiang<sup>2</sup>

1. *Guangdong Fuyuan Rare Earth New Material Co. Ltd, Pingyuan 514600, China*; 2. *Guangdong Province Research Institute of Rare Metals, Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou, 510650, China*

**Abstract:** This paper introduces the main production methods of the fluorescent grade  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  at home and abroad, analyzes the advantages and disadvantages of various methods and the main development trend. New technology for the production of fluorescent grade  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  by electrolytic reduction-extraction method is introduced, and the advantages and disadvantages and the application of new technology is discussed.

**Key words:** europium oxide; purification; technology; electrolytic reduction

(上接第 74 页)

## The research progress of modification and application of nano-silica

HE Shuting, LIU Baochun

*College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China*

**Abstract:** Nano-silica is a kind of widely used inorganic nanomaterials. It can be used in many fields such as coating, plastics and rubber. But nano-silica has a strong tendency to agglomerate due to its high surface energy. It has a poor compatibility with organic phase, therefore, the surface of nano-silica needs to be modified. The properties of the materials such as plastics, coating and rubber and so on can be improved by the use of the modified silica nanoparticles. The modification and application of nano-silica were reviewed in this paper. And the outlook of nano-silica was discussed.

**Key words:** nano-silica; modification; application