

KH-570 改性碳微球

赵雪霞^{1,2}, 郭兴梅², 李莎^{1,2}, 韩艳星^{1,2}, 杨永珍^{1,3}, 刘旭光^{1,2}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)



刘旭光

摘要: 碳微球(CMSs)是非常重要的碳功能材料之一, 具有独特的结构和优异的物化性能, 是材料科学领域的一个研究热点。用正硅酸乙酯作为前驱体对碳微球进行表面改性, 利用改性后 CMSs 表面的羟基官能团与硅烷偶联剂 KH-570 进行反应, 制备硅烷化修饰的 CMSs, 以期进一步合成温敏性聚合物。用扫描电子显微镜、红外光谱仪和热重分析仪对样品形貌和结构进行了表征。结果表明, 硅烷化后的 CMSs 表面已接枝上双键, 为 CMSs 的进一步功能化奠定了基础。

关键词: 碳微球; 硅烷化; 表面改性; 表征

中图分类号: TG127.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)10-0043-04

Modification of Carbon Microspheres with KH-570

ZHAO Xuexia^{1,2}, GUO Xingmei², LI Sha^{1,2}, HAN Yanxing^{1,2},
YANG Yongzhen¹, LIU Xuguang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. Research Center on Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Carbon microspheres(CMSs) is very important one of the carbon functional materials, has a unique structure and excellent physical and chemical properties, is a materials science research focus. Carbon microspheres were firstly modified with tetraethyl orthosilicate as precursor to introduce hydroxyl groups onto the surface of CMSs, and then modified by silane coupling agent KH-570 to prepare silanized-CMSs, which were the earlier experiment process in synthesize thermo-sensitive polymers. The morphologies and microstructures of all samples were characterized by field emission scanning electron microscopy, Fourier transformation infrared spectrometry and thermogravimetry. The results indicate that double bands were introduced on the surface of CMSs, which lays an experimental foundation for the functionalization of CMSs.

Key words: carbon microspheres; silanization; surface modification; characterization

1 前言

温敏性高分子材料是指对温度刺激具有响应的智能

高分子材料, 由于其粒径随着温度明显变化, 所以在医药等领域有着广泛的应用。碳微球(CMSs)是非常重要的碳功能材料之一, 其独特的结构与优异的物化性能, 如热稳定性、化学稳定性、密度小(低于金刚石和石墨)、优良的导电和导热性等, 使它成为化学、材料科学等领域的一个研究热点^[1-2]。将 CMSs 和温敏性材料复合后, 可以得到性能更加优异的材料。但是, 未经表面处理的 CMSs 具有非常稳定的物理和化学性质, 同时由于 CMSs 的比表面积较大, 表现出很强的表面活性, 极易发生团聚现象, 阻碍了其在液相中的反应性能。为了解决这个问题, 研究人员致力于对 CMSs 表面进行化

收稿日期: 2012-01-10

基金项目: 长江学者与创新团队发展计划(IRT0972); 国家自然科学基金(20971094); 山西省自然科学基金(2009011012-4); 山西省国际合作项目(2010081017)和山西省回国留学人员科研项目(2008-31)

第一作者: 赵雪霞, 女, 1974年生, 硕士

通信作者: 刘旭光, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.10.07

学改性^[3-5]。硅烷偶联剂是一个重要的桥梁,可以连接有机物和无机基质, Ma 等^[6]在碳纳米管(CNTs)表面通过臭氧氧化和四氢铝锂的还原改性接枝上 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,将双键引入到 CNTs 表面,以满足不同领域的应用与需求。

本研究主要用正硅酸乙酯(TEOS)对 CMSs 表面进行处理,用一步法引入丰富的羟基官能团,免去了酸化再还原的两步,使操作更为简便、步骤更为直接;进而与 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)发生反应,将双键引入 CMSs 表面,提高 CMSs 在有机体系中的相容性,为制备 CMSs 复合材料奠定基础。

2 实验

2.1 试剂

试剂:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),天津市大茂化学试剂厂,分析纯;氨水,天津市化学试剂三厂,分析纯;正硅酸乙酯(TEOS),天津市光复精细化工研究所,分析纯;KH-570,天津市东丽区天大化学试剂厂,实验试剂;无水乙醇,天津市北辰方正试剂厂,分析纯;三氯甲烷,天津市凯通化学试剂有限公司,分析纯;冰乙酸,天津市恒兴化学试剂制造有限公司,分析纯。

2.2 实验过程

如图 1 所示,首先采用 TEOS 前驱体对 CMSs 表面进行处理,在 CMSs 的表面包覆 SiO_2 ,再加入 KH-570,使 CMSs 的表面带上双键,在 65 °C 条件下反应,制备得到 KH-570 改性的 CMSs。

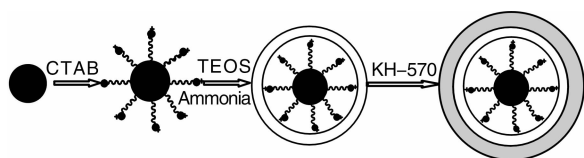


图 1 KH-570 改性 CMSs 的实验过程

Fig. 1 The experimental process of KH-570 modifying CMSs

2.2.1 CMSs 的制备

通过化学气相沉积法(C_2H_2 为碳源, Ar 为载气)合成 CMSs, 粒径约 330 nm。详细制备过程见文献[7]。

2.2.2 CMSs 的化学修饰

包覆 SiO_2 将 0.5 g 的 CMSs 放入三口瓶中,加入 8 mL 蒸馏水和 40 mL 无水乙醇,超声分散 10 min 后加入 0.086 g CTAB,继续超声分散 10 min,再加入适量氨水,使溶液 pH 值达到 10 以上;加入 2 mL TEOS,把上述溶液在 60 °C 恒温水域中磁力搅拌 12 h;反应结束后用无水乙醇和蒸馏水抽滤至中性,把产物置于 50 °C 的干燥箱中烘干,得到复合产物 SiO_2/CMSs ^[8]。

CMSs 的硅烷化 将 0.3 g 的 SiO_2/CMSs 加入 15 mL 去离子水中,用冰醋酸调 pH 值至 4~5 之间,加入 1 mL KH570,随后加入 45 mL 乙醇,混合后超声分散 10 min,在 65 °C 的恒温水浴中磁力搅拌 2 h;反应后用无水乙醇抽滤至中性,置于 50 °C 的干燥箱中干燥得到硅烷化的 CMSs。

2.3 样品表征

用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 加速电压 0.5~30 kV, 分辨率 1.0 nm(15 kV)/2.2 nm(1 kV))对产物形貌进行观察;用 1730 型傅立叶红外光谱(FT-IR)表征产物表面的官能团;用 Netzsch TG-209F3 型热重分析仪(TG)对样品的失重率进行表征(空气气氛,升温速率 10 °C/min)。

3 结果和讨论

3.1 形貌分析

图 2 为原始 CMSs, SiO_2/CMSs 以及 KH-570 改性后 CMSs 的 FESEM 像。从图中可以看到,原始 CMSs 表面比较光滑,但粘连现象比较严重(图 2a); SiO_2 包覆后的 CMSs(图 2b)表面粗糙有明显的包覆层存在, CMSs 之间的分散性有所提高,且通过 EDS 能谱可以看到 Si 元素的出现,以上结果表明 SiO_2 已包覆到 CMSs 表面;进一步接枝 KH-570 后, CMSs 表面的粗糙程度增加,EDS 能谱上可以看到很强的 Si 峰,说明 KH-570 已经接枝到 CMSs 表面。

3.2 官能团分析

图 3 为原始 CMSs, SiO_2/CMSs , 硅烷化 CMSs 的 FT-IR(傅里叶红外)图。原始 CMSs 在红外光谱区内基本没有吸收; SiO_2 包覆后(图 3b), CMSs 在 1 100 cm^{-1} 和 805 cm^{-1} 处出现了吸收峰,归属于 Si-O-Si 的伸缩振动吸收峰; 471 cm^{-1} 处的峰对应于 Si-O-Si 的弯曲振动吸收峰,羟基的弯曲振动和伸缩振动吸收峰分别出现在 959 cm^{-1} 和 3 431 cm^{-1} 处,以上吸收峰说明经过 SiO_2 改性后, CMSs 表面包覆上了 SiO_2 。与图 3b 相比,硅烷化后的 CMSs(图 3c)在 3 431 cm^{-1} 处的峰消失,这是由于偶联剂 KH-570 与 CMSs 表面的含氧官能团反应,以化学键的形式结合在 CMSs 表面,致使含氧官能团的吸收峰减弱。

3.3 热失重分析

图 4 是不同阶段 CMSs 的 TG 曲线,原始 CMSs 在空气气氛下 470 °C 开始分解(图 4a),最大的热失重温度在 560 °C 附近且失重率接近 100 %;图 4b 中,处于水合状态的 SiO_2 在高温下进一步脱水缩合,碳的最快失重温度由 560 °C 提高到 570 °C,这是由于碳球包覆上 SiO_2 后,热稳定性增强,失重曲线向高温移动,且

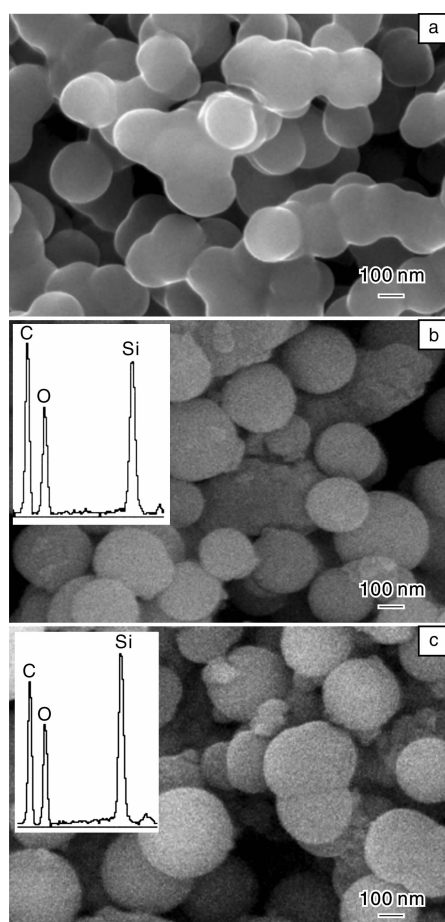


图 2 CMSs 的 FESEM 像: (a) 原始 CMSs, (b) SiO_2/CMSs , (c) 硅烷化 CMSs (右上角为 EDS 图)

Fig. 2 FESEM images of as-synthesized (a), SiO_2/CMSs (b), and silanized-CMSs (c) (EDS spectrum on the upper-right corner)

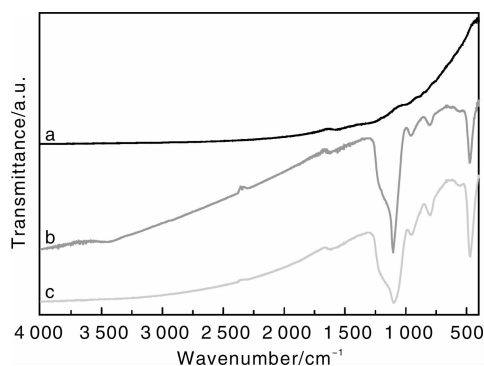


图 3 不同样品的 FT-IR 谱图: (a) 原始 CMSs, (b) SiO_2/CMSs , (c) 硅烷化 CMSs

Fig. 3 FT-IR spectra of different samples: (a) as-synthesized CMSs, (b) SiO_2/CMSs , and (c) silanized-CMSs

900 °C 时样品剩余 47 %; 硅烷化后 CMSs 初始氧化温度略低于 SiO_2/CMSs , 这是由于接枝在 CMSs 表面的硅烷

偶联剂首先开始分解, 它的分解温度较低, 580 °C 出现一个较大的碳的失重峰, 900 °C 时所剩的 48% 为氧化后剩余的 SiO_2 和 KH-570。

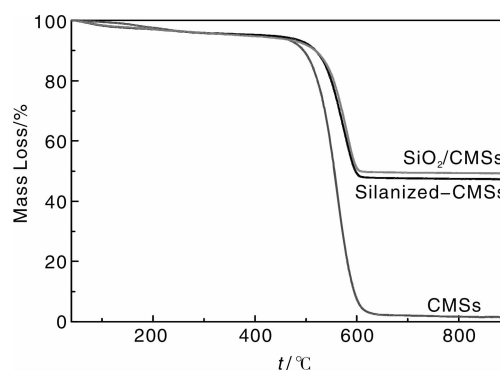


图 4 不同样品的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of different samples

3.4 分散性分析

图 5 是原始 CMSs, SiO_2/CMSs , 硅烷化 CMSs 在三氯甲烷中的分散性图片。 SiO_2/CMSs (中) 在三氯甲烷中超声分散后静置一周沉降至试管底部, 而原始 CMSs (左) 和 KH-570 修饰后的 CMSs (右) 在三氯甲烷中超声分散后形成黑色溶液, 放置一周后溶液稳定性仍很好。这一结果表明, 包覆 SiO_2 后, CMSs 表面引入了羟基官能团, 部分羟基官能团缩水形成 Si-O 键。CMSs 表面包覆 SiO_2 属于强极性的物质, 由于其亲水性, 在有机溶剂中大粒子夹带着小粒子很快就发生沉降^[9]。KH-570 修饰后, CMSs 表面的羟基官能团与硅烷偶联剂通过 Si-O 键在 CMSs 的表面接入了长链的烷烃, 使其与有机溶剂的相容性增加^[10-11], 这为 CMSs 在有机溶剂中进一步反应提供了可能。

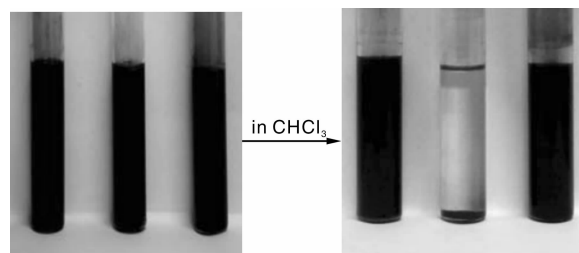


图 5 不同样品在三氯甲烷中的分散性: 原始 CMSs (左), SiO_2/CMSs (中), 硅烷化 CMSs (右)

Fig. 5 The dispersion of all the samples in CHCl_3 as-synthesized CMSs (left), SiO_2/CMSs (middle), silanized-CMSs (right)

4 结 论

本实验利用 CTAB 和 TEOS 在 CMSs 表面引入了羟

基官能团,而后进一步用 KH-570 对 CMSs 进行硅烷化改性,将双键引入 CMSs 表面。通过 FESEM 像可以看出包覆 SiO_2 和硅烷化后的 CMSs 团聚现象减小,有明显的包覆层存在;通过 EDS 能谱也可以看出 Si 元素引入到 CMSs 表面;经 FT-IR 分析可以看出包覆 SiO_2 后,出现了 Si-O-Si 和 -OH 的特征吸收峰,且硅烷化修饰后 -OH 峰减弱,说明硅烷偶联剂的 -OH 已和 CMSs 表面的 -OH 脱水缩合;TG 分析也进一步证明了 SiO_2 和 KH-570 已接枝到 CMSs 表面。CMSs 经硅烷偶联剂改性后,可进一步在其表面上接枝各种有机单体,以实现其功能化,这为制备以 CMSs 为基底的复合材料提供了基础。

参考文献 References

- [1] Brooks J D, Taylor G H. The Formation of Graphitizing Carbons from the Liquid Phase [J]. *Carbon*, 1965, 3(2): 185-186.
- [2] Serp Ph, Feurer R, Kalck Ph, *et al.* A Chemical Vapour Deposition Process for the Production of Carbon Nanospheres [J]. *Carbon*, 2001, 39(4): 621-626.
- [3] Xu Binghe(许并社), Luo Qiuping(罗秋苹), Yang Yongzhen(杨永珍), *et al.* 银-碳复合材料的制备和表征[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2009, 28(2): 35-38.
- [4] Han Yanxing(韩艳星), Liu Weifeng(刘伟峰), Yang Yongzhen(杨永珍), *et al.* 自组装合成表面包覆壳聚糖的碳微球[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2011, 30(2): 56-60.
- [5] Li Sha(李莎), Yang Yongzhen(杨永珍), Duan Feifei(段菲菲), *et al.* 紫外光辐照氧化碳微球[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2011, 30(11): 58-62.
- [6] Ma P C, Kim J K, Tang B Z. Functionalization of Carbon Nanotubes Using a Silane Coupling Agent [J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3 232-3 238.
- [7] Liu X G, Yang Y Z, Lin X, *et al.* Deoiled Asphalt as Carbon Source for Preparation of Various Carbon Materials by Chemical Vapor Deposition [J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(10): 919-925.
- [8] Guo X M, Liu X G, Xu B S, *et al.* Synthesis and Characterization of Carbon Sphere-Silica Core-Shell Structure and Hollow Silica Spheres [J]. *Colloids and Surface A*, 345(1-3): 141-146.
- [9] Su Xiaohong(苏小红), Xiong Chuanxi(熊传溪), Guo Hong(郭虹), *et al.* 硅烷偶联剂对单壁碳纳米管的化学修饰[J]. *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2007, 35(3): 40-42.
- [10] Zhou Yaming(周亚民), Yu Guiju(余贵菊), Jiang Hong(江洪), *et al.* 硅烷偶联剂改性超细 TiO_2 的研究[J]. *Journal of Dongguan University of Technology*(东莞理工学院学报), 2008, 15(5): 99-104.
- [11] Chen Yunhui(陈云辉), Du Jun(杜军), Li Wenfang(李文芳), *et al.* 聚酯粉末涂料用纳米 SiO_2 粉体的表面改性研究[J]. *Paint and Coatings Industry*(涂料工业), 2006, 36(11): 11-14.

美开发出控制纳米药物载体形状的新方法

美国研究人员已发现一种可控制纳米粒子(药物载体)形状的新方法,研究还显示纳米载体的形状对治疗癌症等疾病的功效有很大不同。研究成果发表在 2012 年 10 月 12 日《先进材料》杂志网络版上。值得一提的是,该基因治疗技术不使用病毒携带 DNA(脱氧核糖核酸)进入细胞,因而可避免潜在的健康风险。

参与研究的约翰霍普金斯大学材料科学与工程系副教授毛海泉(音译)认为,这些纳米粒子或可成为更安全、更有效的运载工具。毛教授一直在开发用于基因疗法的非病毒纳米粒子,其方法是将健康 DNA 片段压缩进聚合物保护层内。这些粒子被设计成仅在血液里流动并在进入靶细胞时才会交付其基因载荷,聚合物随之在细胞内进行降解并释放 DNA。

使用该 DNA 作为模板,细胞可产生打击疾病的功能性蛋白。新研究中取得的重大进展是,研究人员可将这些粒子调整为 3 种形状——棒状、蠕虫状以及球状,以模仿病毒粒子的形状和大小。

研究展现了纳米粒子形状在基因疗法的重要性。研究人员使用相同的纳米材料和相同的 DNA 进行动物试验,唯一的区别在于纳米粒子的形状。结果表明,蠕虫状粒子在肝细胞中的基因表达要比其他形状多 1 600 次,这意味着,这种特殊形状的纳米粒子在传递基因药物时也许更有效。

该研究中所用纳米粒子的形状,经由将聚合物包裹的 DNA 暴露于不同的稀释有机溶剂形成。在研究人员设计的聚合物的帮助下,纳米粒子收缩成带有“屏蔽”罩的某一特定形状,以保护基因药物免遭免疫细胞破坏。

(来源:中国科技网)