

气相法改性纳米二氧化硅表面

欧阳兆辉^{1,2} 伍 林^{1,2} 李孔标² 曹淑超² 王 艳² 连 兰² 易德莲² 秦晓蓉²

(1 湖北省高温陶瓷与耐火材料重点实验室, 武汉 430081; 2 武汉科技大学应用化学研究所, 武汉 430081)

摘 要 采用硅烷偶联剂 A-151 处理的纳米二氧化硅粒子, 具有良好的疏水性, 并且反应副产物没有腐蚀性, 有利于保护设备和环境保护。分别用表面羟基数、亲油化度等性能来表征改性纳米二氧化硅的效果。红外光谱分析表明 A-151 确实已经和纳米二氧化硅表面的羟基发生了化学反应, 通过透射电镜研究发现改性后纳米二氧化硅在乙醇中达到纳米级的分散。

关键词 纳米二氧化硅; 表面改性; 硅烷偶联剂

中图分类号 TQ 127. 2 文献标识码 A 文章编号 1000-6613(2005)11-1265-04

Surface Modification of Nano-SiO₂ in Gas Phase

Ouyang Zhaohu^{1,2}, Wu Lin^{1,2}, Li Kongbiao², Cao Shuchao², Wang Yan²,
Lian Lan², Yi Delian², Qin Xiaorong²

(1 Hubei Province Key Laboratory of Ceramics and Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 Applied Chemistry Research Institute, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract Nano-silica was treated with vinyl-silane A-151 to become hydrophobic. The byproduct was not harmful to equipment and environment. The effect of modification was investigated by measuring the lipophilic degree and surface silanol groups of modified nano-silica. Analysis of FTIR and TEM proved that the A-151 was successfully grafted on the surface of nano-silica and the modified nano-silica was dispersed in nanoscale in ethyl alcohol.

Key words nano-silica; surface modification; silicane agents

纳米二氧化硅较大的比表面积和表面羟基的存在而具有反应活性^[1], 使其在橡胶、塑料、黏合剂、涂料等领域有广泛的应用。由于纳米二氧化硅表面能大, 易于团聚, 通常以二次聚集体的形式存在, 限制了其超细效应的充分发挥, 在有机相中难以浸润和分散。因此必须对其进行表面改性, 目的是改变超细二氧化硅表面的物化性质, 提高其与有机分子的相容性和结合力, 改善加工工艺。本实验所采用的 A-151(乙烯基三乙氧基硅烷)改性纳米二氧化硅, 在生产过程中不仅不会产生有害、腐蚀性物质, 而且制造出的产品在性能上具有很好的疏水性。

1 改性原理

偶联剂与纳米 SiO₂ 颗粒表面的连接主要有两种形式。一种是物理吸附, 当它和有极性的 SiO₂ 分子接触时, 吸附在 SiO₂ 表面, 让非极性基展露在外与其他有机介质亲和, 从而使界面张力降低, 促使有机介质渗入聚集在一起的颗粒中, 排斥空隙

中的空气, 使 SiO₂ 颗粒相互分离, 达到分散的效果。

另一种方式是化学作用, 未改性的纳米二氧化硅表面覆盖有大量的羟基, 属于极性物质, 可表示为 $-\text{SiO}_2-\text{OH}$ 。化学表面改性就是通过一定的工艺利用某种物质与纳米二氧化硅表面的羟基发生反应, 消除或减少表面硅羟基的量, 使其由亲水性变为疏水性, 以提高它同聚合物胶料的亲和性。

2 实验方法

2.1 实验原料

纳米二氧化硅, 粒径 15 nm 左右, 比表面积

收稿日期 2005-07-11; 修改稿日期 2005-08-10。

基金项目 湖北省教育厅自然科学基金资助(No. 2003BC3); 湖北省科技厅攻关项目(No. 2003AA303B01)。

第一作者简介 欧阳兆辉(1977-), 男, 硕士研究生。联系人 伍林, 副教授, 硕士生导师, 生物学博士后, 从事纳米材料制备与应用等领域的研究。电话 027-86536154。

405.8 m²/g; N₂, 来自武汉钢铁集团, 纯度大于 99.9%; A-151, 沸点 161, 分解温度 255, 分析纯。

2.2 实验装置及流程

实验采用 SK2-1-10H 型回转式管式电阻炉作为表面改性加热器, 管内径里面放置装有纳米二氧化硅的容器。实验流程如图 1 所示, 氮气先经过干燥塔除去杂质和水分, 然后经过预热器 3 预热到一定温度, 在预热器 3 出口连接一个三通管, 其中一支路的 N₂ 用来对纳米二氧化硅预处理, 另一分支的 N₂ 和 A-151 蒸气混合。N₂ 和 A-151 混合蒸气一起进入表面改性加热器 7, 加热器 7 用 SKY-1 型电炉温度控制器控制温度。

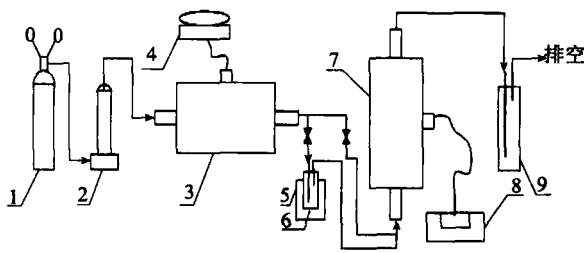


图 1 实验装置图

1—氮气瓶; 2—干燥塔; 3—管式炉; 4—变压器; 5—油浴槽;
6—A-151 容器; 7—管式炉; 8—控温仪; 9—洗气瓶

2.3 测试技术与方法

(1) 表面羟基数的测定^[2] 称取 2.0 g 纳米二氧化硅放于 200 mL 烧杯中, 加入 25 mL 无水乙醇和 75 mL 20% 的 NaCl 溶液。搅拌均匀, 然后用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液或 0.1 mol/L NaOH 将 pH 值调整到 4.0。然后缓慢加入 0.1 mol/L NaOH 溶液, 使 pH 值升到 9.0, 保持 20 s, 并维持 pH 值不变。依下式计算每平方纳米纳米二氧化硅面积上羟基的个数(N):

$$N = \frac{CVN_A \times 10^{-3}}{Sm}$$

式中 C 是 NaOH 的浓度, 0.1 mol/L, V 是 pH 值从 4.0 升到 9.0 时所消耗的 0.1 mol/L NaOH 的体积 (mL); N_A 是阿佛加得罗常数; S 是纳米二氧化硅比表面积, nm²/g; m 是纳米二氧化硅的质量, g。

(2) 亲油化值的测定 亲油化值越高说明产品的疏水性越好, 可用乙醇法来测定^[3]。将表面改性过的 SiO₂ 置于 50 mL 二次蒸馏水中, 向其中加入无水乙醇直至粉体完全浸润, 记录无水乙醇的加入量 V (mL), 亲油化值可由下式计算:

$$\text{亲油化值} = \frac{V}{V + 50} \times 100\%$$

3 结果讨论与表征

为了探讨各因素对表面改性效果的影响, 设计了预处理温度、反应温度、反应时间和氮气流量的正交试验, 选择 L₉(3⁴) 正交表。通过正交试验确定反应工艺条件为预处理温度、反应温度、反应时间和氮气流量分别为 400、200、20 min 和 1.6 mL/S。条件试验时只改变其中一个因素, 维持另外 3 个因素不变。

3.1 预处理温度对改性效果的影响

亲水性纳米二氧化硅团聚程度受到纳米二氧化硅表面的黏着力的影响, 根据表面物理和化学的分析, 黏着力主要由以下几部分组成: 表面张力 (F_{Lap})、范德华力 (F_{vdw}) 和基本键合力 (F_B)^[4]。以上各力是独立作用的, 黏着力可以计算如下: F_{ad} = F_{Lap} + F_{vdw} + F_B。

预处理是偶联剂与纳米二氧化硅反应之前, 对纳米二氧化硅进行预处理消除表面的吸附水或其他杂质。当预处理温度升高, 纳米二氧化硅表面的吸附水挥发掉, 湿气减少, 湿度从 95% 降到 70%, 二氧化硅表面的水膜减薄得越来越快, 此时, 由于表面张力不变而范德华力和基本键力急剧增大, 黏着力增至最大; 湿度从 70% 降到 42% 时, 水膜从多层急剧减到一层, 表面张力和黏着力急剧减小; 湿度当湿度从 42% 逐渐降到至 20% 时, 由于单层水分子膜的破坏, 表面张力和黏着力逐渐减少。在低于 20% 的湿度范围, 由于无水膜形成, 表面张力和黏着力基本不变。因此, 为了防止偶联剂 A-151 直接吸附在纳米二氧化硅的表面, 要先对纳米二氧化硅进行活化, 降低其表面黏着力, 为改性剂与 Si—OH 提供有利的反应环境。预处理温度对改性效果的影响见图 2。

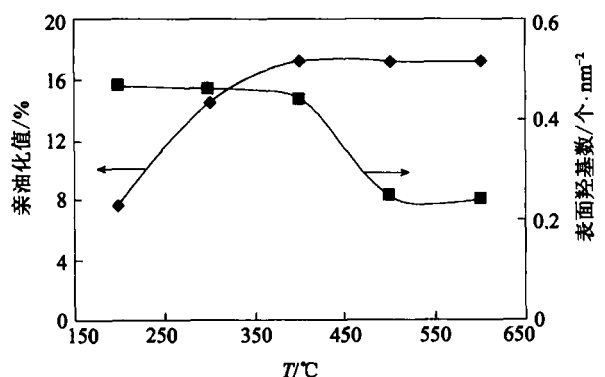


图 2 预处理温度对改性效果的影响

预处理温度升高，首先是纳米二氧化硅表面的吸附水挥发掉；接着，纳米二氧化硅表面的羟基相互缩合脱水，亲油化值升高。预处理温度高于 500 时，供给 A-151 反应的硅羟基为 1.32 个/nm^2 ，纳米二氧化硅键合的偶联剂减少，亲油化值不升还有稍微的下降，并且里面有黑色颗粒，可能是纳米二氧化硅中的杂质炭化或者偶联剂分解炭化的产物。

3.2 反应温度对改性效果的影响

反应温度是指偶联剂和氮气的混合气通入表面加热器 7 后的温度，反应温度对改性效果的影响见图 3。温度过低，不能提供足够的能量供 A-151 与硅羟基反应，物理吸附有增大的趋势，偶联剂分子直接吸附在纳米二氧化硅表面，羟基被隔离在偶联剂与纳米二氧化硅之间。改性产品放置一段时间，偶联剂会解吸，疏水效果变差，这一点在红外光谱图中可以看出来，在 3700 cm^{-1} 左右的吸收峰就是隔离羟基的振动引起的。反应温度升高，偶联剂与 Si-OH 反应加剧，表面羟基数明显减少。反应温度达到 500 时，化学反应趋于平衡，表面羟基数变化不明显。此时，分子运动增强，纳米二氧化硅表面的解吸大于吸附，亲油化值有减少的迹象。由于 A-151 的分解温度为 255，温度过高还会导致改性剂的分解、炭化，从而影响改性效果，浪费改性剂。

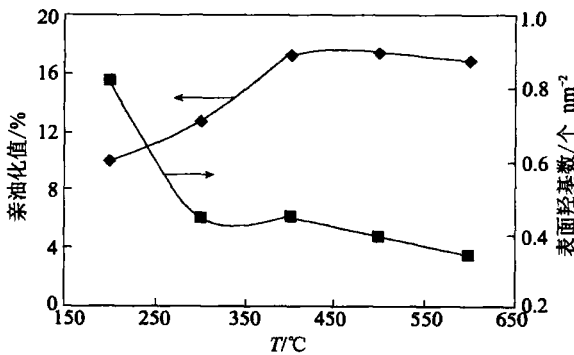


图 3 反应温度对改性效果的影响

3.3 反应时间对改性效果的影响

反应时间对改性效果的影响见图 4，在反应开始时，由于纳米二氧化硅的表面物理吸附作用和改性剂与 Si-OH 化学作用，纳米二氧化硅表面的羟基减少、乙烯基增加，从而使亲油化度快速增大。反应时间 30 min，化学反应趋于平缓，由于空间位阻效应，表面上的硅羟基不可能完全参与反应。另外，物理吸附过程分为两个阶段：第一阶段形成单分子层吸附，第二阶段是形成表面胶团。随着第

一阶段吸附的完成，偶联剂开始形成表面胶团，亲油化值变化不明显。为了形成憎水的单分子层覆盖，应考虑 SCS(临界表面胶团浓度)，防止第二阶段吸附的发生。

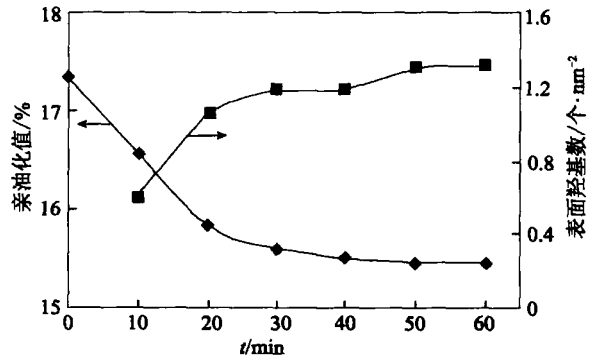


图 4 反应时间对改性效果的影响

3.4 氮气流量对改性效果的影响

由于偶联剂是通过氮气带到反应容器中，流量太小，提供参与反应偶联剂较少，物理吸附和化学作用都比较缓慢，表面羟基数和亲油化度变化缓慢。随着流量的增大，参与反应和吸附的偶联剂迅速增多，表面羟基和亲油化度变化非常明显；当流量增大到一定的值后，产生的压力增大，反应容器的缓冲作用有限，偶联剂来不及和 Si-OH 反应就被氮气强大的压力冲走了；当流量大于 1.6 mL/s ，羟基数又开始增大，亲油化度降低。氮气流量对改性效果的影响见图 5，氮气流量为 1.6 mL/s 比较适合。

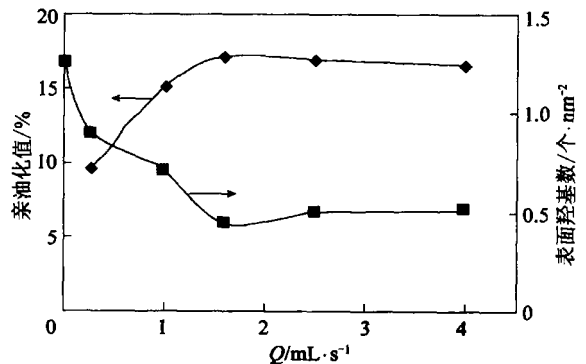


图 5 氮气流量对改性效果的影响

3.5 试样的红外光谱分析

包覆物结构检测采用德国 Bruker 公司的 VERTEX70 傅里叶红外光谱仪。溴化钾放入研钵中研磨，再加入纳米二氧化硅样品，轻轻研磨、压片。未改性的纳米二氧化硅、A-151 改性纳米二氧化硅进行红外光谱图见图 6。

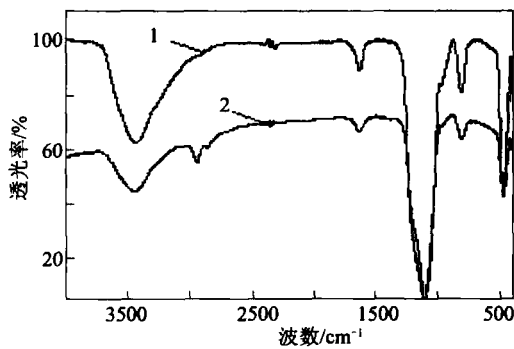


图 6 纳米二氧化硅的红外光谱

1—纳米二氧化硅原样; 2—改性纳米二氧化硅

从图 6 可以看出, 两种样品在 $1\ 000 \sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处有一非常强的吸收峰, 这是 Si—O—Si 键的伸缩振动引起的, $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 的强烈吸收峰, 这是由于溴化钾含有水分, $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰是羟基的伸缩振动引起的, 说明了 SiO_2 纳米粒子表面羟基的存在。改性后纳米二氧化硅在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 没有看到吸收峰, 主要碳碳不饱和双键的吸收本来就比较弱, 很可能是 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 强烈的吸收峰掩盖了碳碳双键在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰; 从 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 左右新出现的甲基伸缩振动吸收峰, 以及 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 羟基伸缩振动引起的吸收峰明显减弱, 说明羟基的量有所减少, 也说明了硅烷偶联剂是与 SiO_2 纳米粒子表面的羟基相偶合或链接。

3.6 试样的 TEM 表征

将改性前后 SiO_2 纳米粒子分别分散在无水乙醇中, 超声分散 1 h, 制成悬乳液, 各取少量上述乳液滴在带有碳膜的电镜用铜网上, 待乙醇挥发后放入电镜透镜样品台, 用 Hitachi H-600 型透射电子显微镜对改性前后的 SiO_2 纳米粒子进行形貌观察。

由图 7、图 8 可以看出, 未经表面处理的纳米二氧化硅颗粒团聚现象严重, 无明显颗粒, 这主要是处理前的纳米二氧化硅表面富含连生的羟基。连

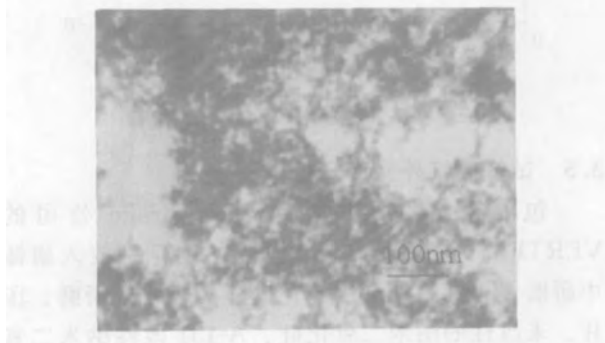


图 7 未改性纳米二氧化硅的 TEM 图(×100 000)

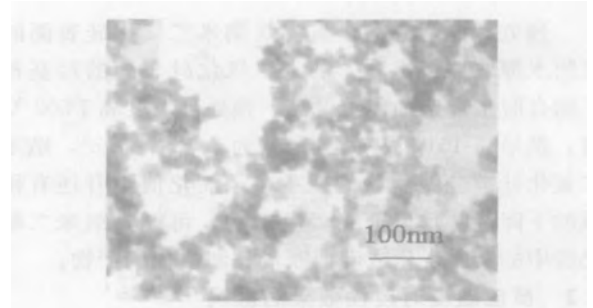


图 8 改性纳米二氧化硅的 TEM 图(×100 000)

生的羟基彼此形成氢键的缔合羟基, 氢键作用使颗粒间形成接枝现象。经过 A-151 表面处理后, 表面的部分羟基被 A-151 中含乙烯的基团所取代, 表面羟基数目减少, 使得纳米颗粒互相之间的氢键作用减弱, 团聚得到明显改善。

3.7 水作溶剂的沉降实验

本实验中分别取未改性和改性后的纳米二氧化硅各 0.10 g 置于两只洁净干燥的试管中, 分别注入蒸馏水 10 mL 振荡, 置于超声波分散器中 30 min, 观察其现象。未处理的纳米二氧化硅溶于水后, 纳米二氧化硅均匀分布于水中, 变成浑浊溶液, 难以在试管底部沉积, 说明其表面带有大量的亲水基团, 即 —OH 基团, 具有强烈的亲水性。改性后的纳米二氧化硅完全漂浮在水面上, 由于毛细效应, 试管内水面上方的试管壁上附有极薄的水膜, 纳米二氧化硅附在水膜上, 出现了沿着管壁向上爬开的现象, 这些现象说明了 A-151 改性的纳米二氧化硅有极强的疏水性。

4 结 论

纳米二氧化硅粒子经 A-151 表面改性处理后, 疏水性良好, 表面羟基数明显减少, 粒子之间相互作用力明显减弱; 团聚行为得到较大改善。

在反应的前 30 min 包覆较快, 表面羟基数减少也很快, 然后变化趋于平缓。预处理温度、反应温度对表面包覆的影响较大, 随着温度的升高, 表面羟基数和亲油化值变化明显, 温度在 500 以上无明显的影

参 考 文 献

- 1 刘鹏, 薛群基, 田军等. [J]. 化学物理学报, 2003, 16 (6): 481~486
- 2 潘懋. [J]. 化学世界, 1993, 8: 380~383
- 3 王惠玲, 宁延生. [J]. 无机盐工业, 2002, 34 (2): 33~35
- 4 Wu W, Chen J F, Shao L, et al. [J]. J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 2002, 9 (6): 426~430 (编辑 史来娣)