

KH550 的水解工艺及其对 SiO₂ 表面改性的研究

高正楠 江小波 郭 锴*

(北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 用电导率在线测量法和红外光谱法研究了硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)的水解工艺。采用共沸蒸馏和溶剂置换方式置换出湿凝胶中物理吸附水,并用 KH550 水解液对 SiO₂ 湿凝胶进行了改性。通过红外光谱(FT-IR)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油值、粒度分析仪和接触角测定仪等方式对改性效果进行了表征。结果表明,采用 KH550 对 SiO₂ 湿凝胶进行改性后,产品的接触角显著提高,吸油值增大 70% 以上,孔容为未改性样品的 2 倍,有机相中的分散性显著提高。同时,对比共沸蒸馏和溶剂置换两种方式,共沸蒸馏得到疏水性更好的超细 SiO₂,改性后样品的接触角可以达到 140° 以上。共沸蒸馏过程中,当改性剂 KH550 用量为超细 SiO₂ 绝干粉重的 17.5% (质量分数)时,改性效果最好。

关键词: KH550; 超细 SiO₂; 共沸蒸馏; 溶剂置换

中图分类号: TQ127.2

引 言

超细 SiO₂ 作为一种重要的无机化工产品,可应用于橡胶、吸附剂、涂料、化妆品、药物、医学诊断、功能材料等许多领域^[1]。但是由于 SiO₂ 表面羟基的存在,使其表现亲水性,在有机介质中难以润湿和分散,与有机基体之间结合力差,使复合材料性能降低,限制了产品的实际应用^[2]。因此需要对其进行改性,减弱 SiO₂ 表面的极性,提高粉体与有机分子的相容性和结合力。

目前大多数文献报道的有关液相沉淀法制备 SiO₂ 的改性,都是对已制备粉体的改性^[3-5]。而 SiO₂ 湿凝胶在干燥过程中,伴随水分的脱除,凝胶网络结构出现坍塌,很容易造成硬团聚。由此制备的改性产品,分散性较差,在一定程度上影响改性效果^[6],同时由于对粉体进行了重复处理,也会造成资源的浪费。克服凝胶表面结构坍塌可以采用表面张力较小的溶剂代替湿凝胶网络孔道中的水,避免团聚现象^[7]。3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)是一种较好的无机粒子表面改性剂,可用于 SiO₂ 表面修饰^[8]。经 KH550 改性后的颗粒均取得了较好的效

果,粉体与有机分子的相容性提高。

本文采用电导率在线测量方法研究了硅烷偶联剂 KH550 的水解工艺,同时采用溶剂置换和共沸蒸馏置换湿凝胶孔道中的水分,并使用 KH550 水解液对产品进行湿法改性。通过对比改性前后样品性能,分析 KH550 对 SiO₂ 的改性效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器及药品

恒温水浴锅,上海树立仪器仪表公司;DZG-403 型真空干燥箱,天津天宇技术实业公司;FW-100 型高速粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司;MP521 型 pH/电导率仪,上海三信仪表厂。

SiO₂ 湿凝胶,自制^[9],含水量 92% ~ 93% (质量分数),pH 7 ~ 8;KH550,电导率 0.05 μS/cm,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,电导率 2.0 μS/cm,北京化工厂;去离子水,电导率 0.4 μS/cm;正己烷、正丁醇,分析纯,北京化工厂。

1.2 KH550 水解实验

按照 KH550 与去离子水体积比为 1:1,加入乙醇溶液,配制不同体积分数的 KH550 水解液,磁力搅拌进行混合,室温条件下进行水解,通过电导率仪在线测量 KH550 水解过程,讨论水解液、水解浓度对水解状况的影响。

1.3 超细 SiO₂ 改性

称取适量硫酸沉淀法制备的 SiO₂ 湿凝胶,直接

收稿日期: 2011-11-21

第一作者: 女,1988 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: guok@mail.buct.edu.cn

进行干燥,得到未改性产品。取适量 SiO_2 湿凝胶,采用乙醇置换 3 次,然后使用正己烷置换,置换后的凝胶加入 KH550 水解液进行改性,得到的产品洗涤干燥后得到溶剂置换产品;另称取一定量的湿凝胶,加入正丁醇,搅拌加热蒸馏,脱除滤饼中大部分水,持续加热至体系温度升至正丁醇沸点,此时产品已变成粉末,然后加入 KH550 水解液进行改性,洗涤、抽滤、干燥得到共沸改性产品。

1.4 分析表征

用美国 Nicolet60-SXB 型 FT-IR 光谱仪进行红外分析;用美国康塔公司 Quadrasorb SI 型全自动比表面和孔隙度分析仪测定比表面积和孔分布;用英国 Malvern 公司 ZETASIZER-3000HS 型粒度分析仪,测定改性前后样品在有机相(乙醇)中的粒度分布;邻苯二甲酸二丁酯(DBP)测定吸油值;德国 Kruss 公司 K100C 型全自动表面界面张力仪测定水滴在 SiO_2 粉体压片上的接触角。

采用滴定法测定 SiO_2 表面羟基数^[10]。称取样品 2.0 g 于 400 mL 烧杯中,加入 250 mL 20% 的 NaCl 溶液,搅拌均匀后,用 0.1 mol/L 的 HCl 标准液调节试液 pH 为 4,这一步耗用的酸碱量不计。然后用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准液以每 s 2~3 滴速度对上述试液进行滴定,到试液的 pH=9,保持 5 min 不变后即为终点。计算每 nm^2SiO_2 面积上的羟基个数 n

$$n = \left(\frac{6.02 \times 10^{23}}{10^4} \times \frac{V}{2} \right) / S \times 10^{-18} \quad (1)$$

式(1)中: S 为样品的比表面积, m^2/g ; V 为 0.1 mol/L NaOH 滴定体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 KH550 水解条件的确定

采用电导率(γ)测定法对硅烷偶联剂水解程度进行检测。由于硅烷偶联剂和去离子水的电导率较低,而水解产物硅醇和醇的电导率相对较高。因此,在 KH550 水解过程中,伴随硅醇的产生,电导率将逐渐增大,一定时间后水解反应达到平衡时,相应的电导率会稳定在某一值。

图 1 是 KH550 水解和醇解过程中电导率随时间的变化规律。实验发现 KH550 在无水乙醇溶液中很快形成均匀透明的溶液。观察电导率随时间变化规律,反应初期电导率有些许升高,随后电导率变化非常小,这表明反应初期 KH550 与无水乙醇中的水分发生了反应,水分消耗完,电导率基本保持不

变。按照水解平衡原理,水解过程产生醇,醇的加入应该会抑制硅烷偶联剂的水解,不利于生成硅醇。因此可知,醇解过程中乙醇只是起到溶解的作用^[11]。同时,观察 KH550 在水溶液中的水解过程,可以发现,水溶液中 KH550 水解完全的时间极短,而且硅醇之间很容易发生缩聚,使改性效果变差。为增大完全水解的时间,根据反应动力学,可以在体系中加入醇,抑制其水解速度。因此, KH550 水解溶剂选择一定配比的水醇混合溶剂。

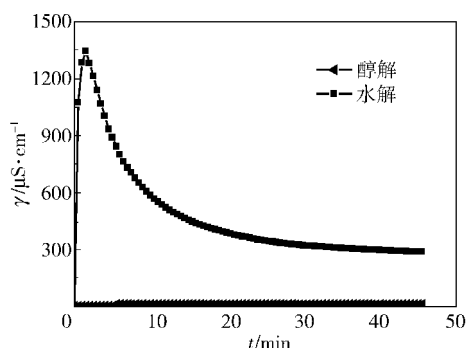


图 1 KH550 水解和醇解过程电导率变化

Fig. 1 Conductivity changes of KH550 during hydrolysis and alcoholysis

图 2 显示了不同体积分数(φ)的 KH550 水解完全时电导率变化。随着溶液中 KH550 体积分数的增加,达到的最大电导率先增加后减小。KH550 体积分数较小时, KH550 用量的增加使体系中水解产生的硅醇增多,电导率增加;当 KH550 含量达到一定值时,水解生成的硅醇过多,硅醇缩合生成硅氧烷的几率增大,电导率降低。因此,最佳 KH550 体积分数应选择在 15.75% 附近。

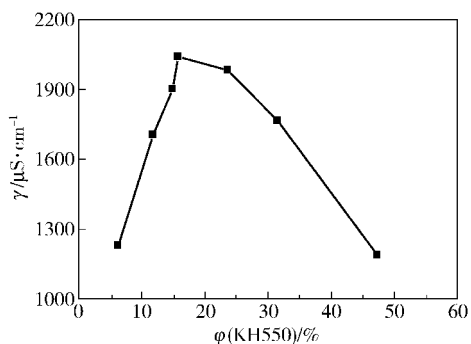
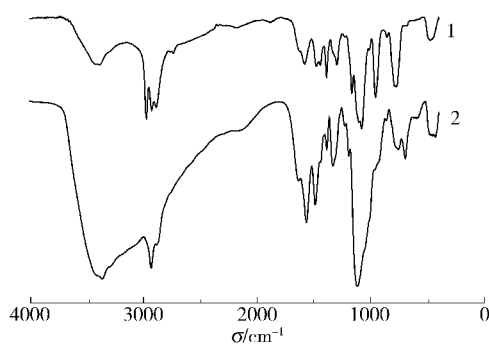


图 2 不同体积分数的 KH550 水解液电导率变化

Fig. 2 Conductivity changes for different volume fractions of KH550

用傅里叶变换红外光谱仪检测水解前后特征基团的变化,结果如图 3 所示。



1—KH550 样品; 2—水解 0.5 h 后的 KH550 溶液

图 3 KH550 和水解 0.5 h 的红外光谱图

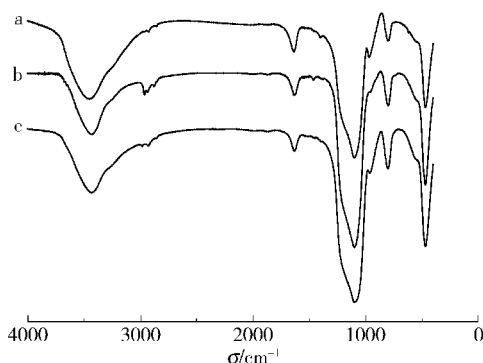
Fig. 3 IR Spectra of pristine KH550 and KH550 after hydrolysis for 0.5 h

图 3 中 2974 cm^{-1} 、 2887 cm^{-1} 、 1457 cm^{-1} 、 1378 cm^{-1} 、 1079 cm^{-1} 处的谱带为 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基团的特征峰。 3400 cm^{-1} 和 1616 cm^{-1} 代表了 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩和弯曲振动。水解 0.5 h 后, 3400 cm^{-1} 处吸收峰变宽, 可能是改性剂中 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动和水解后 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团的伸缩振动发生重叠, KH550 水解过程出现硅羟基。

2.2 改性前后 SiO_2 粉体表征

2.2.1 粉体结构

样品各官能团可以通过文献上的 FT-IR 数据得到。图 4 给出了改性前后样品的红外光谱图。



a—未改性样品; b—共沸改性; c—溶剂置换改性

图 4 改性前后样品红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of unmodified and modified silica

图 4 中 3450 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 处的吸收带分别代表了 SiO_2 表面 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动、反对称伸缩振动及弯曲振动。 $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 和 467 cm^{-1} 处的密集带代表 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动和弯曲振动。 3437 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 附近的吸收峰分别代表水分子(包括表面的吸附水和结构水)的 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{H}-\text{OH}$ 的伸缩振动和弯曲振动。经共沸

蒸馏和溶剂置换后, 采用改性剂 KH550 对产品进行改性, $2850\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 区域内出现较弱的光谱带, 代表了改性基团 $-\text{CH}_2$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰。

2.2.2 粉体性能

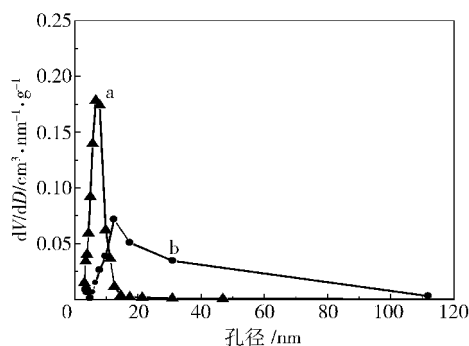
在相同改性介质中, 采用溶剂置换和共沸蒸馏两种方式对湿凝胶进行处理, 利用水解后的硅烷偶联剂 KH550 对样品进行改性, 改性后粉体性能如表 1。从表 1 数据可以看出经改性处理后的超细 SiO_2 粉体的比表面积比未改性样品有所减小。 SiO_2 是一种具有一定微孔结构的物质, 氮吸附法测定的比表面积包括粒子外表面和内微孔的表面积。由于改性过程中表面改性剂在外表面和孔内部的吸附, 造成改性后比表面积的减少。

表 1 KH550 不同改性方式样品数据

Table 1 Properties of KH550 after different modification processes

处理 方式	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	平均 孔径/ nm	吸油值/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	接触 角/ $(^\circ)$	n/nm^{-2}
未改性	529.54	0.95	6.63	1.41	—	1.91
共沸蒸馏	329.11	1.82	12.45	3.02	141.25	0.76
溶剂置换	400.51	1.21	10.29	2.43	83.05	1.60

通过动态氮气吸附容量法测定 3 种样品的孔容, 结果如表 1 所示。改性后样品孔容较改性前变大。观察图 5 共沸改性前后样品孔径分布, 未改性样品 a ($3\sim 10\text{ nm}$) 孔径分布范围较窄, 平均孔径为 6.63 nm , 相比之下, 采用共沸蒸馏改性样品 b 的孔径分布主要集中在 $3\sim 50\text{ nm}$ 之间。这主要是由于共沸蒸馏和溶剂置换两种方式置换出了滤饼中大部分水分, 减少了干燥过程中水分蒸发造成的孔道坍塌, 使大部分中孔和一些大孔得以保留。



a—未改性样品; b—共沸蒸馏改性样品

图 5 改性前后 SiO_2 孔径分布

Fig. 5 Pore distributions of unmodified and modified silica

同时观察样品的 DBP 吸油值,共沸蒸馏及溶剂置换改性后的样品吸油值均高于未改性样品。由于 DBP 分子较大,它只能进入一些较大的孔,样品的孔径越大,孔容越高,相应的吸油值也越大。吸油值越大,代表 SiO_2 三维空间网络结构越发达。若作为填料,吸油值高,表明基体分子能够进入的空隙体积越大, SiO_2 分子与基体分子的结合能力越强,补强性能也就越好。

2.2.3 接触角

图 6 所示为水滴在共沸改性产品压片上的接触角照片。从图 6 可以看出水在改性 SiO_2 表面完全不润湿。水滴在 SiO_2 粉体压片上的接触角在 140° 左右,表明改性后的样品具有极佳的疏水性能。

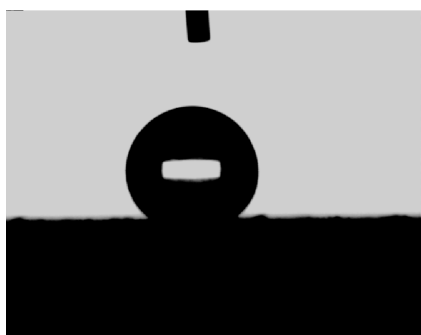


图 6 水滴在改性 SiO_2 表面示意图

Fig. 6 Water drop on the surface of the modified silica

2.2.4 粒径分布

采用硫酸沉淀法制备的超细 SiO_2 粉体表面由于存在大量的硅羟基,表现出极强的吸水性,在有机相中的相容性较差。同时由于硅羟基的存在,相邻羟基之间通过氢键相连接^[12],造成颗粒之间硬团聚加剧。从图 7 可以看出,未改性样品的粒径分布不均匀,小部分粒径分布在 500 nm 之间,而大部分颗粒发生了团聚,形成了粒径在 $1.5 \sim 2.7 \mu\text{m}$ 的大颗粒,粒径分布较广。经两种方式改性后,KH550 的介入阻止了颗粒之间硅羟基的缩聚,团聚现象受到抑制,粒径分布集中在 300 ~ 600 nm 之间,分布均匀,改性样品蓬松。

2.3 改性方法比较

溶剂置换与共沸蒸馏两种方式下采用 KH550 对 SiO_2 湿凝胶进行改性,无论是吸油值、表面羟基数,还是疏水角,共沸蒸馏改性效果都明显好于溶剂置换改性。

本文采用煤油作为有机相,表征粉体在有机相中的分散性。如果样品在煤油中分散性不好,颗粒

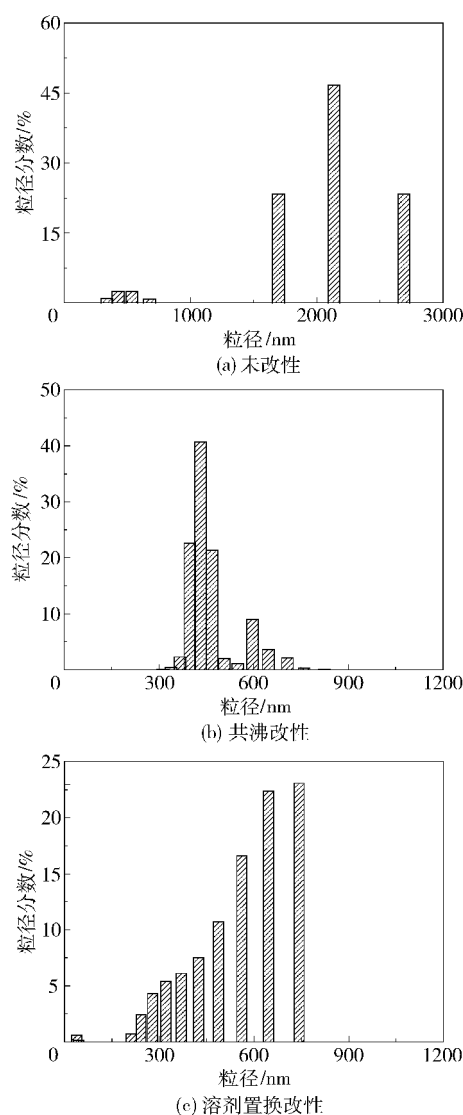


图 7 SiO_2 改性前后粒径分布比较

Fig. 7 Comparison of particle size distributions for unmodified and modified silica

之间随机接触的机率将会增大,粒子团聚在一起形成粒径较大的颗粒,会在很短的时间内沉降到量筒底部。超细 SiO_2 粉体经过改性之后,表面羟基数减少,亲水性减弱,在有机溶剂中能够更好的分散。因此能够通过分析粉体的沉降实验来判断粉体的改性效果及在有机相中分散性。

图 8 ~ 9 描述了溶剂置换和共沸蒸馏两种改性方式改性后粉体在煤油中沉降体积和沉降速率的变化关系。共沸蒸馏改性后粉体在有机溶剂煤油中的分散性要优于溶剂置换改性,改性效果较好。同时,共沸蒸馏和溶剂置换均可洗出湿滤饼中大部分的水,降低干燥过程中水分蒸发造成的孔道坍塌现象,

但是溶剂置换过程中消耗的有机溶剂量较大,置换时间较长。综合来看,共沸蒸馏改性效果要优于溶剂置换改性。

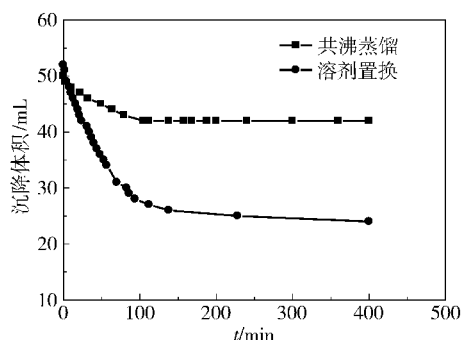


图 8 KH550 不同改性方式沉降体积变化趋势

Fig. 8 Sedimentation volume change for KH550 modified by different methods

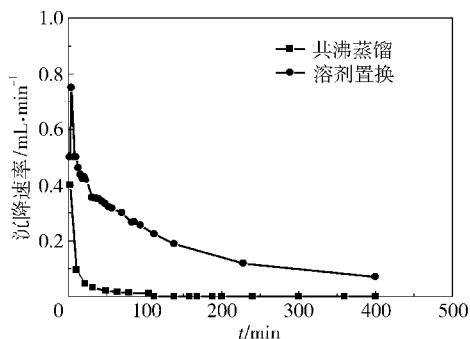


图 9 KH550 不同改性方式沉降速率变化趋势

Fig. 9 Sedimentation rate change for KH550 modified by different methods

2.4 改性剂用量对改性效果的影响

图 10 研究了采用共沸蒸馏水浴加热 65 ℃, 反应 2 h, 改性剂 KH550 用量对表面羟基数的影响。由图 10 可以看出随着改性剂用量的增加, 表面羟基数逐渐减少, 改性剂 KH550 用量为 17.5% (质量分数) 左右时, 表面羟基数最小, 改性效果较好。随着改性剂用量的继续增大, KH550 水解产生硅醇的数量相对较多, 硅醇缩合为硅氧烷的几率增大, 不利于改性, 出现了改性剂用量为 23% 左右时表面羟基数增大的情况。

3 结论

(1) KH550 适宜的水解条件为: 采用水/乙醇混合溶剂, KH550 水解体积分数为 15.75%。

(2) KH550 改性 SiO₂ 后得到了大孔径、疏水性能良好的改性产品, 分散性提高。对比不同的改性

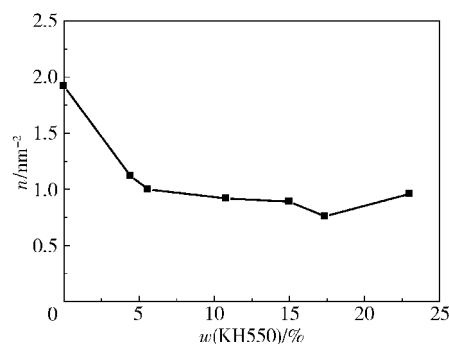


图 10 共沸 KH550 不同改性剂用量对表面羟基数的影响

Fig. 10 Effect of the amount of modification agent on the hydroxyl number of the silica surface

方式, 共沸蒸馏改性效果要明显优于溶剂置换改性。采用共沸蒸馏改性, KH550 质量分数为 17.5% 时, 改性效果最好。

参考文献:

- [1] Nozawa K, Gailhanou H, Raison L, et al. Smart control of monodisperse stöber silica particles: effect of reactant addition rate on growth process [J]. *Langmuir*, 2005, 21: 1516–1523.
- [2] Rahman I A, Jafarzadeh M, Sipaut C S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) [J]. *Ceramics International*, 2009, 35: 1883–1888.
- [3] 刘琪, 崔海信, 顾微, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅的表面改性研究 [J]. *纳米科技*, 2009, 6 (3): 15–18.
- [4] Liu Q, Cui H X, Gu W, et al. Surface modification of nano-silica by silane coupling agent KH-570 [J]. *Nano-science & Nanotechnology*, 2009, 6 (3): 15–18. (in Chinese)
- [5] 解小玲, 郭睿劼, 贾虎生, 等. KH-550 改性纳米二氧化硅的研究 [J]. *太原理工大学学报*, 2008, 39 (1): 26–28.
- [6] Xie X L, Guo R J, Jia H S, et al. Study on nano-scale silica modification by KH-550 [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2008, 39 (1): 26–28. (in Chinese)
- [7] 吴海艳, 周莉, 臧树良. 纳米二氧化硅表面改性的研究 [J]. *矿冶*, 2010, 19 (4): 49–52.
- [8] Wu H Y, Zhou L, Zang S L. Surface modification of nano-silica [J]. *Mining & Metallurgy*, 2010, 19 (4): 49–52. (in Chinese)
- [9] 林金辉, 王美平, 魏双凤. 超细 SiO₂ 的化学沉淀法制备及其原位改性 [J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26 (4):

- 842-844.
- Lin J H, Wang M P, Wei S F. Preparation and in-situ modification of ultrafine SiO_2 by chemical precipitation method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(4): 842-844. (in Chinese)
- [7] 姚明明, 姚欣. 疏水性二氧化硅气凝胶的常压制备与表征[J]. 广东化工, 2010, 37(1): 5-8.
- Yao M M, Yao X. Preparation and characterization of hydrophobic silica aerogel at ambient pressure[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(1): 5-8. (in Chinese)
- [8] Wu Z J, Xiang H, Kim T, et al. Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304: 119-124.
- [9] 赵光磊, 郭锴, 王宝玉, 等. 超重力硫酸沉淀法白炭黑的连续化生产研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(9): 34-36.
- Zhao G L, Guo K, Wang B Y, et al. Study on continuous production of silica by hypergravity sulfuric acid precipitation method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(9): 34-36. (in Chinese)
- [10] 潘懋. 滴定法测定气相法白炭黑比表面积的讨论[J]. 化学世界, 1993(8): 380-383.
- Pan M. Discussion on titration method for surface area determination of fumed silica[J]. Chemical World, 1993(8): 380-383. (in Chinese)
- [11] 王斌, 霍瑞亭. 硅烷偶联剂水解工艺的研究[J]. 济南纺织化纤科技, 2008(2): 25-27.
- Wang B, Huo R T. Study on hydrolysis of silane coupling agent[J]. Jinan Textile Technology, 2008(2): 25-27. (in Chinese)
- [12] Zhuravlev L T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 173: 1-4.

Study of the hydrolysis of 3-aminopropyltriethoxysilane (KH550) and the surface modification of silica

GAO ZhengNan JIANG XiaoBo GUO Kai

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Through monitoring the change in conductivity during the hydrolysis of 3-aminopropyltriethoxysilane (KH550) and using FT-IR spectroscopy, the optimum conditions for the hydrolysis of KH550 were investigated. Wet silica gel from which the physisorbed water was removed by azeotropic distillation or rapid solvent replacement was treated with KH550. The products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), di-*n*-butylphthalate (DBP) oil absorption, laser particle size analysis and contact angle measurements in order to investigate the effect of modification. The results showed that the contact angle of the modified silica increased, and the DBP absorption value significantly increased by more than 70% compared to the unmodified products. The pore volume was twice that of the unmodified silica. The amount of products in the organic phase also increased significantly. The azeotropic distillation method for wet gel modification afforded more hydrophobic silica than the solvent replacement method, and the contact angle between modified silica and water reached as high as 140° . The optimal conditions for silica modification involved a modifier mass fraction of 17.5% of the weight of silica and the use of azeotropic distillation.

Key words: 3-aminopropyltriethoxysilane; ultrafine silica; azeotropic distillation; solvent replacement