

# KH-570 表面改性超细 $\text{SiO}_2$ 的研究

王宝玉 张苏明 兰玉顺 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:** 利用超重力连续化装置制得超细  $\text{SiO}_2$  的湿滤饼, 用硅烷偶联剂 KH-570 对  $\text{SiO}_2$  表面进行改性以提高其在有机相中的浸润能力。通过红外光谱 (FT-IR)、表面羟基数、透射电子显微镜 (TEM)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸油值、激光粒度分析等表征手段对样品进行了测试分析。结果表明: 硅烷偶联剂 KH-570 是有效的改性剂; 改性后样品在有机相中的浸润能力明显提高, 样品的 DBP 吸油值由 1.9 mL/g 增大到 3.1 mL/g; 确定了最佳偶联改性条件, 反应时间为 4 h, 改性剂 KH-570 用量为  $\text{SiO}_2$  质量的 10%, 改性后样品每平方纳米表面积上的羟基数由  $1.15 \text{ nm}^{-2}$  减少到  $0.9 \text{ nm}^{-2}$ 。

**关键词:** 二氧化硅; 改性; 超重力; KH-570; DBP 吸油值

**中图分类号:** TQ127.2

## 引 言

超细  $\text{SiO}_2$  粉体作为一种重要的无机化工产品, 其应用范围涉及陶瓷、橡胶、涂料、纺织品、工程塑料等多个领域<sup>[1]</sup>。北京化工大学超重力中心成功开发出了超细  $\text{SiO}_2$  的连续化生产设备<sup>[2]</sup>, 应用该设备制得的  $\text{SiO}_2$  表面具有亲水性、极性强的特点, 添加到有机介质中时难于浸润和分散, 从而限制了产品的应用范围。为了扩大产品的应用领域, 需要对超细  $\text{SiO}_2$  产品的表面进行改性研究。

超细  $\text{SiO}_2$  常用的改性方法可分为干法、湿法和压热法 3 种。其中干法处理便于同  $\text{SiO}_2$  生产装置连接, 实现工业化、过程简单、后处理工序少, 但是其改性剂定额高, 操作条件严格, 设备要求高; 而湿法处理的工艺简单, 辅助设备少, 改性剂定额较低, 可以对沉淀超细  $\text{SiO}_2$  尤其是沉淀  $\text{SiO}_2$  的半成品进行改性, 有利于降低生产成本<sup>[3]</sup>。

本文首先利用超重力连续化生产设备制备得到  $\text{SiO}_2$  的湿滤饼, 而后选用硅烷偶联剂 KH-570 作为改性剂, 在后处理阶段对  $\text{SiO}_2$  的半成品进行改性。通过 IR、TEM、DBP 吸油值、BJH 孔结构、表面羟基数等手段对样品进行了表征, 分析了改性前后样品

性能的变化, 同时考察了改性时间以及改性剂用量对样品表面羟基数的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及原料

主要仪器: 旋转填料床, 定制; 2XZ-2 型真空泵, 临海市精工真空设备厂; 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; 恒温水浴锅, 上海树立仪器仪表公司; F-20A 型手持 pH 计, 北京屹源电子仪器公司。

实验原料: 硅酸钠, 工业级, 北京红星泡花碱厂; 硫酸、无水硫酸钠、氨水、无水乙醇、正己烷, 分析纯, 北京化工厂; 硅烷偶联剂 KH-570, 分析纯, 张家港市国泰华容化工新材料有限公司。

### 1.2 超细 $\text{SiO}_2$ 的制备

超细  $\text{SiO}_2$  制备的实验流程图如图 1 所示。开始实验之前, 配制质量分数为 25% 的硫酸溶液, 置于硫酸加入口上方的高位槽中备用。用自来水配制体积分数为 10% 的硅酸钠水溶液, 而后加入一定量的硫酸钠, 待硫酸钠完全溶解后加入到料桶 5 中。开启电加热管 7, 对物料进行加热, 开启管道泵 8 循环料液, 开启旋转床电机并通过变频仪调节旋转床转速为 1000 r/min。以上过程中, 开启阀门 a、b、d, 关闭阀门 c、e, 此时, 硅酸钠溶液在料桶和旋转床之间经管道泵循环流动。待料液温度升至 70℃ 时, 恒定几分钟, 关闭电加热, 同时打开阀门 c, 关闭阀门

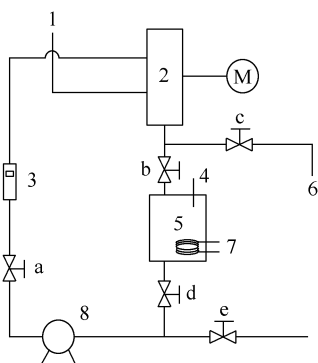
收稿日期: 2010-03-22

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

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

b, 并开始通入硫酸, 使硫酸和硅酸钠在旋转床填料上并流接触进行反应, 反应之后的料液从出口 6 流入塑料桶中。



1—硫酸加入口;2—旋转床;3—流量计;4—温度探头;  
5—料桶;6—反应液出口;7—加热管;8—管道泵

图 1 超重力硫酸沉淀法连续化工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of the continuous production of silica by the hypergravity sulfuric acid precipitation method

所得的料液先调节 pH 值至 8~9 之间, 保温陈化 30 min, 再用稀硫酸调节 pH 值至 2~3 后开始抽滤, 用去离子水洗滤饼数次至中性, 得到的湿滤饼一部分用保鲜膜封好备用, 另一部分放到烘箱中 150℃ 下烘干 15 h, 烘干的产品粉碎后即未改性的样品, 记作 a。

### 1.3 改性超细 SiO<sub>2</sub> 的制备

称取 150 g 湿滤饼, 加入 200 mL 乙醇, 用磁力搅拌器搅拌 30 min 后真空减压抽滤, 如此重复两次。醇洗后的滤饼加入一定量无水乙醇和正己烷搅拌均匀后, 倒入 500 mL 三口烧瓶中, 而后加入充分水解的改性剂 KH-570, 水浴加热下反应。反应完全后抽滤, 得到的滤饼放到烘箱中 120℃ 下烘干 4 h。用高速粉碎机对烘干后的产品进行粉碎, 得到改性后的样品记作 b。

### 1.4 分析表征

用美国 Nicolet60-SXB 型 FT-IR 光谱仪, 测定颗粒的物质组成; 用美国 Micromeritics 公司 ASAP2010 型物理吸附仪动态氮气吸附容量法测定 BET 比表面积和 BJH 孔分布; 用英国 Malvern 公司 3000HS 型粒径分析仪测定样品的粒度分布情况; 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸油值按照 GB10528—89 测定。

将少许样品置于乙醇中, 超声分散 10 min, 取几滴滴到铜网上, 用日本日立 H-800 型透射电子显微镜, 测定颗粒形貌、大小及分散情况。

表面羟基数测定<sup>[4]</sup>: 称取样品 2.0 g 于 400 mL 烧杯中, 加入 250 mL NaCl 溶液 (试剂 NaCl 750 g 用蒸馏水溶解成 3000 mL) 用磁力搅拌器搅拌均匀后, 用 0.1 mol/L 的 HCl 标准液调节试液的 pH 值为 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 值为 9, 保持 5 min 不变后即终点。已知样品的比表面积为  $S(\text{m}^2/\text{g})$ , 滴定测定 2 g 样品耗用 0.1 mol/L NaOH 标准液  $V(\text{mL})$ , 则每平方纳米 SiO<sub>2</sub> 表面积上的羟基数  $n$  计算公式为

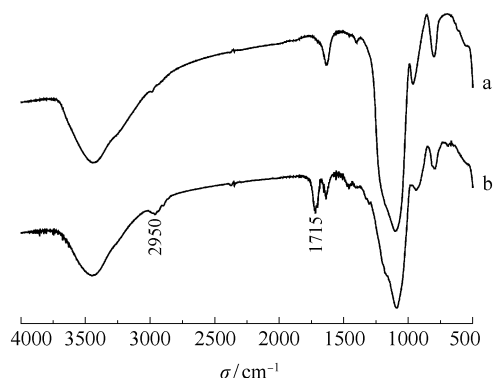
$$n = \left( \frac{6.02 \times 10^{23}}{10^4} \times \frac{V}{2} \right) / S \times 10^{-18}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 超细 SiO<sub>2</sub> 的基本参数

#### 2.1.1 超细 SiO<sub>2</sub> 的红外谱图

图 2 是改性产品 b 和未改性产品 a 的红外光谱图。3440 和 1630 cm<sup>-1</sup> 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 O—H 和 H—OH 的伸缩振动和弯曲振动, 950 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是 Si—OH 的伸缩振动, 1110、808、474 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是 SiO<sub>2</sub> 的特征峰, 分别代表 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动。用 KH-570 改性后, 在 2950 cm<sup>-1</sup> 处有一明显的吸收峰, 代表着一 CH<sub>2</sub> 以及 —CH<sub>3</sub> 的 C—H 伸缩振动; 1715 cm<sup>-1</sup> 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰。这些特征峰表明硅烷偶联剂 KH-570 已经接枝到了 SiO<sub>2</sub> 粉体的表面。由于 C=C 双键的吸收峰比较弱, 1630 cm<sup>-1</sup> 附近的强吸收峰可能遮盖了 1640 cm<sup>-1</sup> 附近的 C=C 吸收峰, 所以图中未出现 C=C 双键吸收峰。2817 cm<sup>-1</sup> 和



a—未改性产品; b—改性产品

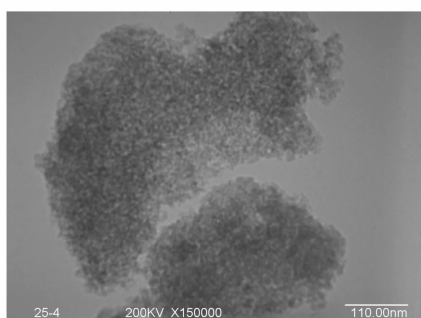
图 2 SiO<sub>2</sub> 改性样品和未改性样品的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of unmodified and modified silica

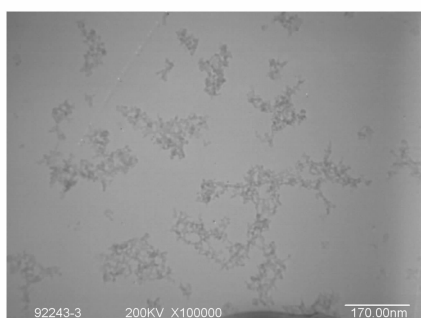
$1190\text{ cm}^{-1}$ 处 KH-570 的  $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$  特征吸收峰也不明显,可能是因为 KH-570 水解后,  $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$  转变为  $\text{Si}-\text{OH}$  即而与  $\text{SiO}_2$  表面的一  $\text{OH}$  发生了反应,仪器较难捕捉。

### 2.1.2 超细 $\text{SiO}_2$ 的颗粒形貌及分散情况

图 3 是未改性和改性后的  $\text{SiO}_2$  透射电镜照片。可以看出,连续化装置制备出的超细  $\text{SiO}_2$  产品粒径很小,平均一次粒径在  $10\text{ nm}$  以下,一次粒子之间互相连接呈树枝状的支链结构,这些支链再彼此连接形成二次结构,因此二次结构存在着大量孔隙。图 3 中,样品 a 的颗粒在乙醇溶剂中倾向于团聚,分散性不佳,形成的二次结构中孔隙较小。而改性后的样品 b 外观蓬松,在有机溶剂中分散性得到改善,体现在电镜照片中粒子间团聚较轻,空间网络结构发达,二次结构中存在较大的孔隙。



(a) 未改性样品



(b) 改性样品

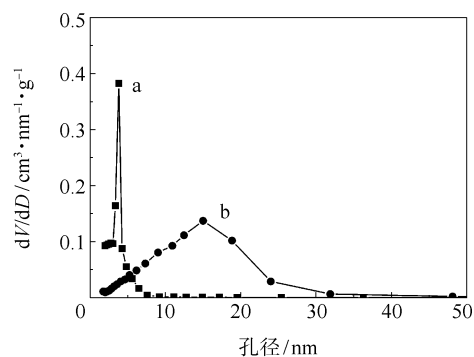
图 3 未改性样品和改性样品的透射电镜照片

Fig. 3 TEM photographs of unmodified and modified silica

### 2.1.3 超细 $\text{SiO}_2$ 的孔结构及 DBP 吸油值

图 4 中,样品 b 的孔径分布范围在  $2 \sim 50\text{ nm}$  之间,和样品 a ( $2 \sim 10\text{ nm}$ ) 相比孔径分布变宽,孔径大于  $10\text{ nm}$  的中孔结构所占比例增加。毛细管吸附理论认为:吸附水开始蒸发时,颗粒的表面部分裸露出来,水蒸气则从孔隙两端出去,由于毛细管力的存在,在水中形成静拉伸压强<sup>[5]</sup>,它能导致毛细管孔壁的收缩。改性过程中乙醇洗置换出了滤饼中的大

部分水分,在烘干过程中,水分蒸发时对孔壁的静拉伸压强减小,因此大部分中孔结构得以保留。



a—未改性产品;b—改性产品

图 4  $\text{SiO}_2$  改性前后孔分布曲线比较

Fig. 4 Comparison of pore distribution curves of unmodified and modified silica

DBP 吸油值是检测  $\text{SiO}_2$  应用性能的一项重要指标。从表 1 中得出,由于粉和滤饼改性后得到的样品吸油值都有所提高。说明  $\text{SiO}_2$  在改性后,产品的亲油性有一定程度的提高。同时发现,用干粉改性后样品的吸油值要小于用滤饼改性的样品 b,分析原因可能是干粉由湿滤饼烘干得到,在烘干过程中,大部分中孔结构已经被破坏,改性后产品的孔结构没有发生明显变化,而 DBP 分子较大,只能进入一些比较大的中孔。因此,湿滤饼改性后的样品吸油值高于用干粉改性的样品。

表 1 改性产品和未改性产品的 DBP 吸油值

Table 1 Comparison DBP value for unmodified and modified silica

样品	DBP 吸油值/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
未改性样品	1.9
由干粉得到的改性样品	2.2
由滤饼得到的改性样品	3.1

### 2.1.4 超细 $\text{SiO}_2$ 的粒度分布

超细  $\text{SiO}_2$  粉体表面存在大量羟基表现出极强的亲水性,颗粒之间倾向于团聚,从图 5 中的粒度分布可以看出,未改性样品的粒径分布不均匀,少量的粒子粒径分布范围在  $500\text{ nm}$  左右,而大部分粒子团聚在一起,粒径在  $1.6 \sim 2.7\text{ }\mu\text{m}$  之间,分布范围较宽。图 6 中,粉体经过改性之后,粒子的粒径分布范围明显变窄,介于  $400 \sim 600\text{ nm}$  之间,说明改性后粉体在乙醇中的团聚受到一定程度抑制,结构体比较疏松,这点可以从透射电镜照片中看出。

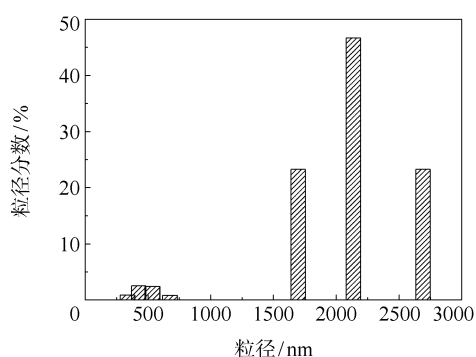
图 5 超细  $\text{SiO}_2$  未改性样品的粒度分布

Fig. 5 Partide diameter distribution for the unmodified sample in ethanol

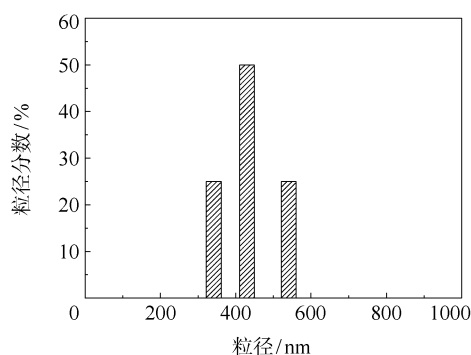
图 6 超细  $\text{SiO}_2$  改性样品的粒度分布

Fig. 6 Partide diameter distribution for the modified sample in ethanol

## 2.2 改性条件对表面羟基数的影响

### 2.2.1 改性时间

图 7 是改性时间对  $\text{SiO}_2$  表面羟基数的影响。从图中可以看出,随着改性时间的延长,超细  $\text{SiO}_2$  的表面羟基数逐渐减少。反应时长在 1 ~ 2.5 h 之间时,表面羟基数减少趋势变缓。造成这种趋势的原因可能是改性剂 KH-570 加入前未能完全水解,

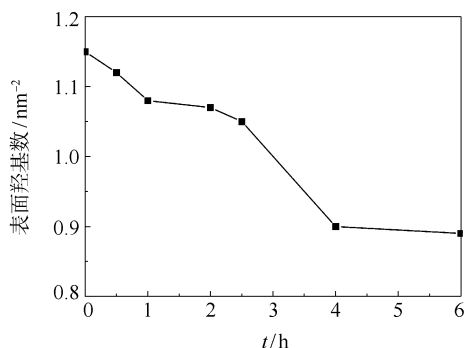


图 7 改性时间对表面羟基数的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on the hydroxyl number of silica

改性体系的 pH 值在 6 ~ 7 之间, KH-570 的水解速度较慢;然而随反应时间延长,体系中  $\text{R}-\text{Si}-\text{OH}$  减少对其水解又有一定促进作用,表面羟基数下降趋势开始增大,当反应时间为 4 h 时,表面羟基数降至最低,随着反应时间延长,表面羟基数变化不大。

### 2.2.2 改性剂用量

在图 8 中,随着改性剂用量的增加,改性样品的表面羟基数呈下降趋势,当改性剂用量为  $\text{SiO}_2$  质量的 10.3% 时,  $\text{SiO}_2$  的表面羟基数为  $0.92 \text{ nm}^{-2}$ ,而后增大改性剂的用量,表面羟基数的下降幅度不大。

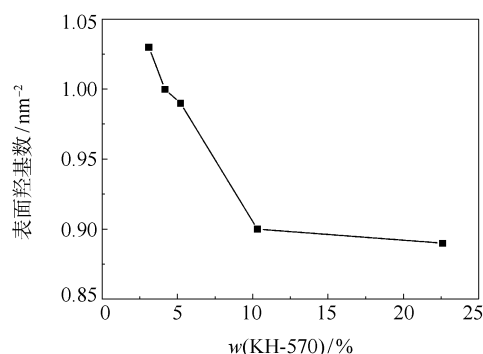


图 8 改性剂用量对表面羟基数的影响

Fig. 8 Effect of amount of modification agent on the hydroxyl number of silica

## 2.3 最佳改性条件

在确定了改性时间为 4 h, 改性剂用量为超细  $\text{SiO}_2$  粉体质量的 10% 后, 考察了最佳改性条件下表面羟基数的变化情况。表 2 中超细  $\text{SiO}_2$  的表面羟基数由改性前的  $1.15 \text{ nm}^{-2}$  减少到了  $0.9 \text{ nm}^{-2}$ , 说明改性剂 KH-570 与  $\text{SiO}_2$  表面的羟基发生了反应。

表 2 超细  $\text{SiO}_2$  改性前后表面羟基数对比

Table 2 Comparison of hydroxyl numbers for unmodified and modified silica

样品	$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$n(-\text{OH})/\text{nm}^{-2}$
a	17.3	452.8	1.15
b	11.9	399.6	0.9

## 3 结论

(1) 超细  $\text{SiO}_2$  经 KH-570 改性后, 粉体表面羟基数减少, 粒径分布范围变窄, 在有机介质中的分散性提高。

(2) 醇洗过程可以置换掉湿滤饼中的大部分物理吸附水, 一些中孔结构在干燥后得以保留, 样品的 DBP 吸油值显著增大。

(3) 随着反应时间和改性剂用量的增加,改性样品的表面羟基数都呈减少的趋势,最终确定反应时间为 4 h,改性剂用量为  $\text{SiO}_2$  质量的 10%。

#### 参考文献:

- [1] 莫引优,符韵林. 纳米二氧化硅在涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2009, 39(11): 63-66.  
Mo Y Y, Fu Y L. Application of nanometer silicon dioxide in coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2009, 39(11): 63-66. (in Chinese)
- [2] 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)
- [3] 郑丽华,刘钦甫,程宏飞. 白炭黑表面改性研究现状[J]. 无机硅化合物, 2008(4): 16-21.  
Zheng L H, Liu Q F, Cheng H F. Recent developments of modification on silica [J]. Inorganic Silicon Compound, 2008(4): 16-21. (in Chinese)
- [4] 唐洪波,张欣萌,马冰洁,等. 六甲基二硅胺烷改性纳米二氧化硅工艺[J]. 沈阳工业大学学报, 2007, 29(6): 663-666.  
Tang H B, Zhang X M, Ma B J, et al. Modification technology of nano-silica using hexamethyldisilazane [J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2007, 29(6): 663-666. (in Chinese)
- [5] Scherer G W. Drying Gels VI. Viscoelastic plate [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 99(2): 324-358.

## Experimental studies of the surface modification of silica by the silane coupling agent $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH-570)

WANG BaoYu ZHANG SuMing LAN YuShun GUO Kai

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

**Abstract:** The ultrafine  $\text{SiO}_2$  wet cake produced by a hypergravity continuous precipitation apparatus was modified using the silane coupling agent  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH-570) to improve its compatibility with organic solvents. The resulting modified ultrafine silica was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), surface hydroxyl number measurements, transmission electron microscopy (TEM) and di-n-butyl phthalate (DBP) oil absorption measurements. The results showed that KH-570 is an effective modifier as the compatibility of the modified ultrafine silica powder with organic solvents was enhanced, and the DBP oil absorption value increased from 1.9 mL/g to 3.1 mL/g. The optimum reaction conditions were found to involve a modification time of 4 h and a modifier content of 10% of the quantity of silica. The surface hydroxyl number per square nanometer of ultrafine  $\text{SiO}_2$  was reduced from 1.15 to 0.9  $\text{nm}^{-2}$  after modification under these conditions.

**Key words:** silica; modification; high gravity; KH-570; DBP