

超细二氧化硅的制备与改性

洪立福 金鑫*

(北京化工大学理学院,北京 100029)

摘要: 采用 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 与 CO_2 为原料,加入丙三醇,用非离子表面活性剂聚乙二醇作为分散剂,制备出了和气相法接近的高分散超细二氧化硅粉末。用三甲基一氯硅烷 (CTMS),二甲基二氯硅烷 (DCDMS) 改性沉淀二氧化硅,并对改性后样品的密度、吸油值、硅羟基含量进行了测定,用 TEM、激光粒度分析仪、红外以及 BET 法对其进行了表征。

关键词: 高分散;超细;二氧化硅;丙三醇;改性

中图分类号: TQ127.2

超细二氧化硅,俗称白炭黑,以其优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性等一直是橡胶、塑料、涂料等制品的重要填料之一。白炭黑根据制备方法主要分为三种^[1-3]: (1) 气相法白炭黑,用四氯化硅燃烧所得; (2) 沉淀法白炭黑,一般由水玻璃和酸沉淀所得; (3) 溶胶凝胶法,由硅酸酯水解所得。工业生产中主要采取气相法和沉淀法。气相法生产出的二氧化硅纯度高,粒径小,分散性好但生产过程中能耗大,设备成本高;沉淀法制备二氧化硅成本低,能耗小,但由于沉淀的硅酸粒子表面大量的羟基,以及水的存在,在合成过程中形成大的聚集体影响了它的应用,所以解决好它的团聚问题,增强它在应用中的分散性一直是研究中的难点及热点。

本研究以工业水玻璃为原料,沉淀过程发生在有机溶剂的环境中,添加分散剂,降低了二次粒子聚集体的尺寸,和气相法二氧化硅的工业品相比,具有同样良好的分散性。为了提高二氧化硅的表面活性,改善其在有机相中的分散性和相容性,拓宽产品的应用领域,用三甲基一氯硅烷 (CTMS),二甲基二氯硅烷 (DCDMS) 对其进行了表面改性^[4]。

1 实验部分

1.1 原料

水玻璃 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 工业纯; 气相二

氧化硅,工业品,天津来福化工厂; CO_2 , 工业纯,丙三醇,分析纯; 聚乙二醇 (PEI), 分析纯, 相对分子质量 370 ~ 400; DCDMS, CTMS, 北京化工厂。

1.2 分析方法

激光粒度测试仪测定二氧化硅的粒径及分布; Hitachi-600 型透射电子显微镜观测二氧化硅的颗粒形貌; ASAP-2000 型自动物理吸附仪氮气吸附法测定粉末样品的吸附等温线, 根据氮气吸附实验数据, BET 法求比表面积; 用红外对改性前后二氧化硅的结构进行鉴定。

二氧化硅的密度由 GB 10519 方法测得; 为了更详细的描述二氧化硅的特征, 对其吸附水、吸油值即吸附邻苯二甲酸丁酯量进行了测定。

硅羟基的测定采用以下方法: 2 g 的二氧化硅放入 200 mL 的烧杯中, 加入 25 mL 的乙醇润湿, 然后加入 75 mL 质量分数为 20% 的氯化钠溶液。对二氧化硅悬浮液搅拌, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 调节 pH 值至 4, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 对溶液滴定, 直到 pH 值升到 9 恒定不变。硅羟基用 pH 值从 4 到 9 所消耗 NaOH 的体积来表示^[5]。

1.3 实验方法

1.3.1 制备过程 反应在 500 mL 的烧杯中进行, 首先配成丙三醇与水体积比为 1:10 的底液, 将 5% 的水玻璃溶液以 5 ~ 6 mL/min 的速度加入, 同时以 80 ~ 110 L/h 的速度通入 CO_2 , 强力搅拌, 反应温度控制在 85 °C, 反应初期加入 2% 的 PEI, 反应结束后用 1 mol/L 的 HCl 调节 pH 值到 6, 然后陈化、洗涤、干燥得到产品。

1.3.2 改性过程 将干燥过后的一定量的二氧化

收稿日期: 2003-10-24

第一作者: 男, 1980 年生, 硕士生

*通讯联系人

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

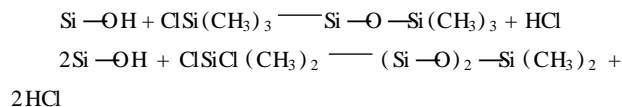
硅准确称取放入三口烧瓶中,加入苯作为改性介质,通入 N₂ 作为保护气,然后加入改性剂搅拌,将温度升到改性剂的沸点,反应 3 h,最后用苯来洗涤,抽滤,在 105 的烘箱内干燥 10 h 得到样品。

2 结果与讨论

2.1 反应原理

水玻璃溶液中,硅以单态、低聚态和高聚态硅酸离子形式存在,其中低聚态硅酸根离子约含 8 个以下的硅原子;高聚态硅酸根离子较大,以粒径 1~2 nm 的胶态粒子形式存在。当向水玻璃溶液通入 CO₂ 时,使体系的碱度降低从而诱发硅酸根的聚合反应,形成硅溶胶,随着 pH 值的进一步降低,二氧化硅胶粒进一步聚合沉淀出来。

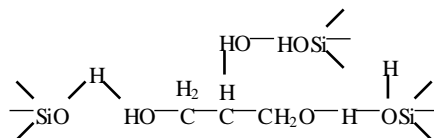
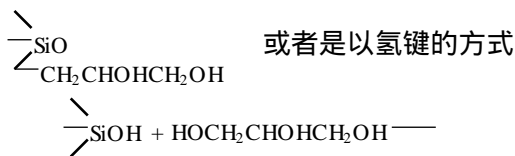
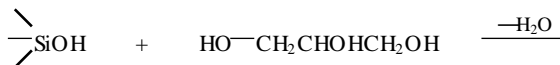
改性过程中,采用三甲基一氯硅烷、二甲基二氯硅烷进行处理,反应为



2.2 二氧化硅性能的探讨

2.2.1 PEI 和丙三醇的作用机理 PEI 作为分散剂,主要是分子中的亲水链与沉淀的粒子通过氢键结合,吸附在粒子的表面。当初始二氧化硅颗粒从溶液中形成后,由于颗粒很小,表面能很大,因此彼此间很容易相互吸引形成强烈的团聚体。当添加 PEI 之后,具有疏水链的 PEI 吸附在颗粒表面,使颗粒间的位阻作用大大增强,同时静电斥力也有所提高,从而起到分散的作用。

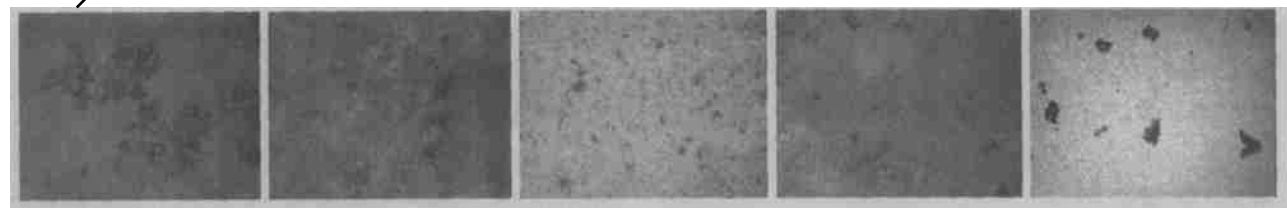
丙三醇水溶液作为反应的介质,目的是为了使其二氧化硅的表面亲水性部分转化为疏水性,丙三醇的羟基与二氧化硅的羟基结合,减弱了白碳黑颗粒间的相互作用,有效的阻止了二氧化硅本身的团聚。它们通过聚合反应结合,或者通过氢键结合



2.2.2 二氧化硅分散性能的比较 在相同的反应条件下,由图 1(a)可见,白碳黑颗粒团聚现象严重,表面大量的羟基相互作用形成氢键,颗粒间形成接枝现象。图 1(c)加入丙三醇后白碳黑的团聚得到明显改善,说明表面的部分羟基与丙三醇发生作用,减弱了白碳黑颗粒间的氢键作用。图 1(e)气相二氧化硅的分散性好,粒子与粒子之间团聚少。这是因为丙三醇的加入较大的改善了二氧化硅粒子的分散性。由图 1(a)和图 1(b)对比可见,PEI 对粒子分散性影响明显。

从图 1(b)和图 1(c)对比可以看出,丙三醇分散效果要好于聚乙二醇。PEI 吸附在粒子的表面,增加了粒子间的空间位阻从而起到分散的作用。然而由于 PEI 在水中的溶解度较小,能与粒子发生作用的数目有限,而且由于 PEI 分子相互之间疏水链的排斥作用,吸附在粒子表面的 PEI 受到限制,影响了它的分散效果。丙三醇在反应体系中起反应介质的作用,由于丙三醇分子链短,分子中能参与二氧化硅粒子结合的羟基官能团多,且在水中溶解度大,能和粒子发生作用的数目多,所以分散效果更明显。

2.2.3 二氧化硅其它性能的比较 从表 1 可见,样品 1 的吸附水量,吸油值和比表面积都大于样品 2,但小于样品 3 气相二氧化硅的值,样品 1 的表观密度小于样品 2 的表观密度,但远小于样品 3 的表观密度(65 g/dm³)。样品 1 的性能要好于样品 2 的性能,比样品 3 稍差。说明分散剂的加入改善了二氧化硅的物理性能。



(a) 未加 PEI 和丙三醇 (b) 加 PEI,未加丙三醇 (c) 未加 PEI,加丙三醇 (d) 加 PEI,加丙三醇 (e) 气相二氧化硅

图 1 二氧化硅粒子的 TEM 照片(放大 20000 倍)

Fig. 1 TEM photograph of the silica particles(magnified 20000)

表 1 二氧化硅物理性能的比较

Table 1 Comparison of physical properties of silica samples

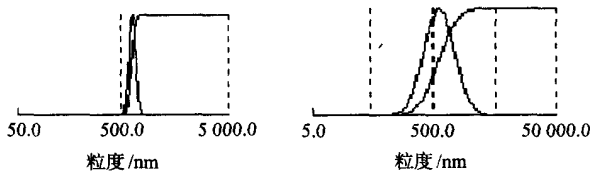
样品	吸水量/ (cm ³ /g)	吸油值/ (cm ³ /g)	比表面积/ (m ² /g)	粒径/ nm	表观密度/ (g/dm ³)
1	2.25	3.60	303	629.5	110
2	2.00	2.90	296	>5 000	130
3	3.76	4.54	509	599.4	65

注:样品 1)加丙三醇;2)未加丙三醇;3)气相二氧化硅。

2.2.4 沉淀二氧化硅和气相二氧化硅粒径的比较

用 COULTER LS 粒度分析仪测定粒子的粒径分布,由于仪器的测试范围是在 20 nm 至 5 000 nm 之间,未加丙三醇的样品制备出的二氧化硅粒子较大,即团聚现象严重,超声波分散后沉降过快无法准确测出它的粒径,可认为它的粒子大于 5 μm。

图 2(a)为加丙三醇后制备的粒子,从中可以看出有效粒径为 625.9 nm,中值粒径为 703.3 nm,两者相当接近,粒径分布在 560 nm 至 707.1 nm 之间,可见加入丙三醇有机溶剂减少了二氧化硅粒子的团聚,分散性得到较大的改善。图 2(b)气相二氧化硅的有效粒径为 599.4 nm,中值粒径 703.3 nm,粒径分布比图 2(a)宽,分布在 236.5 ~ 1519.3 nm 之间。从图 2(a)与图 2(b)比较中看出,制备的沉淀二氧化硅中值粒径小于气相二氧化硅,且粒度分布更集中,粒子大小均匀,分散性好,具有很好的工业价值。



(a) 沉淀二氧化硅(加丙三醇) (b) 气相二氧化硅

图 2 二氧化硅的粒径分布图

Fig. 2 Graph of size distribution of silica particles

2.3 二氧化硅的改性

表面改性对沉淀二氧化硅的表观密度有着重要的影响,表观密度越小说明二氧化硅越松散,产物的应用性能越好。从图 3 中可看出产品的表观密度和改性剂的用量有着显著的联系。用改性剂 DMDCS 时样品的密度都低于用改性剂 CTMS 样品的密度,且改性后大部分样品的密度要小于未改性时样品的密度 (75 g/dm³)。当 DMDCS 质量分数 w (DMDCS) 为二氧化硅的 10% 时,样品密度最小 55 g/dm³,而 CTMS 质量分数 w (CTMS) 为 15% 时最小是 60 g/dm³。

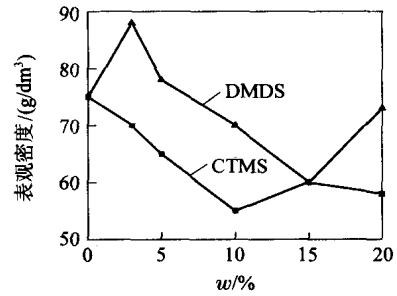


图 3 改性剂用量对沉淀二氧化硅表观密度的影响

Fig. 3 Effect of amount of modifying agent on the density of SiO₂

表面改性后的二氧化硅吸油值普遍下降,因为表面羟基的减少,对邻苯二甲酸丁酯的吸附量也降低,图 4 看出 DMDCS 改性剂质量分数为 5% 以后吸油值下降到 440 mL/100 g 左右,而在相同用量下改性剂 CTMS 改性过后的吸油值要大于 DMDCS 改性后样品的吸油值。当改性剂质量分数大于 5% 后,吸油值的变化不明显。

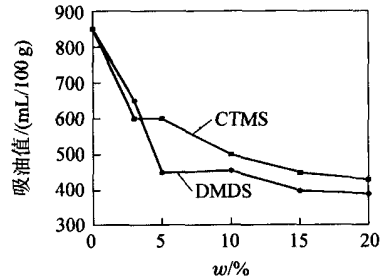


图 4 改性剂用量对沉淀二氧化硅吸油值的影响

Fig. 4 Effect of amount of modifying agent on the DBP of SiO₂

从硅羟基的含量可以直观的看出改性的程度,硅羟基含量以消耗的 NaOH 标准溶液的体积表示,由图 5 可见,随着改性剂用量的增加硅羟基含量逐渐减少,即与改性剂反应的硅羟基越多,当 DMDCS

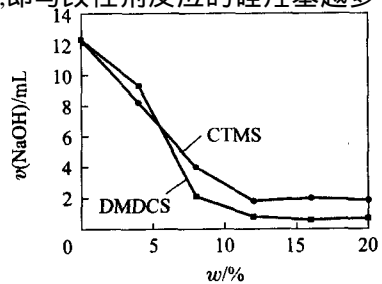


图 5 改性剂用量对硅羟基含量的影响

Fig. 5 Effect of amount of modifying agent on the amount of hydroxy of silicol

质量分数为 15 % 时,硅羟基含量达到最低点,约 0.5 mL,而用 CTMS,硅羟基含量要高于 DMDCS,最低只能在 1.8 mL,由硅羟基值可以看出 DMDCS 改性效果比 CTMS 要好。

用红外对改性前后二氧化硅的结构进行了鉴定,图 6 为改性前后谱图,改性前 3640 cm^{-1} 显示出较强的峰,改性后该峰强度减少,这主要是硅羟基及水的缘故,因为改性后硅羟基的减少,所以该峰强度减弱,改性后谱图在 2970 cm^{-1} 处出现一小波峰是由 C—H 键引起的,说明二氧化硅表面含有有机物。在 1600 cm^{-1} 处是由吸附水引起的波峰,而 1240 cm^{-1} 处的波峰是由 Si—O—Si 键振动引起的。

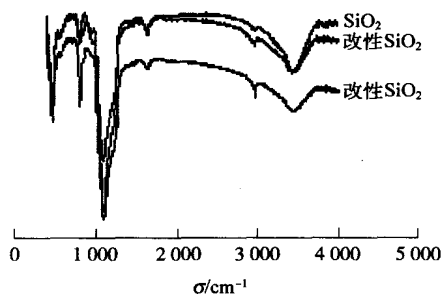


图 6 未改性和改性二氧化硅的红外谱图

Fig. 6 Infrared spectra of unmodified and modified silicas

3 结论

(1) 通过水玻璃与 CO_2 的反应,在丙三醇溶液的介质中,加入适量的聚乙二醇制得了与气相法接

近的二氧化硅粒子,表明丙三醇可以很好的增强二氧化硅的分散性,减少团聚。

(2) 制备的沉淀二氧化硅中值粒径小于某厂的气相二氧化硅,且粒度分布更集中。

(3) 改性后的二氧化硅的真密度,硅羟基含量和吸油值减少,且随着改性剂的用量的增多,减少的越多。当 DMDCS 质量分数为 10 % 时密度最小,12 % 时吸油值达到最低点。相比 CTMS,用 DMDCS 改性的变化更明显。

参 考 文 献

- [1] 李中军,贾汉东,申小清. 水玻璃-乙酸乙酯体系的成胶特性及 SiO_2 凝胶粉末的制备[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(1): 77 - 79
- [2] Krysztafiewicz Rager. The effect of surface modification on physicochemical properties of precipitated silica[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 1333 - 1339
- [3] Lin H P, Shih P C. Reducing surfactants-silica interactions for high-coverage silane-modification of MCM-41 and MCM-48 silicas[J]. Chemistry Letters, 2002 (9): 566 - 567
- [4] Teofil Jesionowski. Preparation of colloidal silica from sodium metasilicate solution and sulphuric acid in emulsion medium[J]. Colloid and Surfaces, 2001, 190: 153 - 165
- [5] Jesionowski T, Zurawska J, Krysztafiewicz A. Surface properties and dispersion behaviour of precipitated silicas[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 1621 - 1633

Preparation and modification of highly dispersed superfine silica

Hong Li-fu Jin Xin

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Highly dispersed silica powders near to the qualities of fumed silicas were obtained using the precipitation technique with sodium metasilicate solution and carbon dioxide. The glycerol solution was used in the precipitation process. The surfactants were used as the dispersant. Then the precipitated silicas were modified with trimethylchlorosilane and dimethyldichlorosilane. The structure and physical properties of SiO_2 powders were characterized by TEM, particle size analyzing machine, IR and BET methods.

Key words: highly dispersed; superfine; silica; glycerol; modification

(责任编辑 曾宪玉)