

反相微乳液法制备不同形貌超细二氧化硅

沈淑玲¹ 毋伟² 郭锴¹ 陈建峰^{1,2*}

(北京化工大学 1. 教育部超重力工程研究中心; 2. 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 在水/甲苯/十二烷基硫酸钠/正戊醇形成的四元 W/O 型微乳液中,通过渗透反应和融合反应分别合成了不同形貌的超细二氧化硅颗粒。利用相图研究了 W/O 型微乳液系统相行为稳定性与制备条件的关系。讨论了以反相微乳液为媒介,不同制备工艺及 R 值对产品形貌和粒径大小的影响,并对其机理进行了分析。

关键词: 反相微乳液; 渗透; 融合; 相图; 超细二氧化硅

中图分类号: TQ170.1

引言

超细二氧化硅是一种重要的无机化工原料,广泛应用于涂料、橡胶、医药、造纸、高分子复合材料等诸多领域。二氧化硅表面有很多羟基,具有很高的活性,极易发生团聚,其合成方法一直是众多科技工作者的研究热点^[1]。用一般方法制得的超细二氧化硅很难分散,在应用时往往需要对其进行表面改性,降低它的表面活性,提高分散性。而实际应用效果较好的有机偶联剂表面改性法却存在成本较高的缺点^[2]。

上世纪 80 年代以来,用 W/O(水/甲苯)型微乳液(又称反相微乳液)制备超细颗粒的方法渐渐发展起来,这种方法具有装置简单、操作容易、可以获得粒子大小可控、分散性良好的球形粒子等诸多优点,引起了研究人员的广泛兴趣,采用 W/O 型微乳液已经成功的制备了各种超细颗粒^[3-7]。对微乳液法制备二氧化硅的研究很多^[8-9],但研究者们大多以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,通过 TEOS 分子扩散透过反胶束界面膜向水核内渗透(渗透反应),继而发生水解缩合反应制得二氧化硅。由于 TEOS 发生的是水解缩聚反应,所以反应时间一般都比较长。本文以水玻璃为硅源,利用水/甲苯/十二烷基硫酸钠/正戊醇四元 W/O 型微乳液通过渗透反应和融

合反应分别合成了不同形貌的超细二氧化硅颗粒,并初步探讨了两种反应过程的机理。本工艺的特点为:水玻璃比较廉价;水玻璃与盐酸发生酸碱中和反应,反应时间短,温度适合范围广;可以分别采用渗透反应和融合反应制备出不同形貌和大小二氧化硅颗粒。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

工业硅酸钠溶液(水玻璃);盐酸,分析纯,北京化工厂;十二烷基硫酸钠 SDS(S),化学纯,天津市北辰骅跃化学试剂厂;甲苯(O),分析纯,北京世纪红星化工有限责任公司;正戊醇(As),分析纯,天津化学试剂有限公司;去离子水(W),自制。

KQ-100 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;BT00-100M 兰格蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司。

1.2 单分散 SiO₂ 的制备

1.2.1 渗透反应 取一定量的表面活性剂、甲苯和事先配制好的水玻璃溶液放入烧杯中,超声混合均匀,得到初乳浊液,滴加正戊醇至体系突然透明,即获得微乳液 A。将 A 倒入三口烧瓶中,水浴控温 30。然后用蠕动泵将 1 mol/L 的 HCl 溶液加入微乳液 A 中,40 ~ 60 min 滴加完毕,高速搅拌,反应 2 h 后,用丙酮破乳,离心分离,沉淀物依次用无水乙醇和去离子水洗涤数次,直至向滤液中滴加 AgNO₃ 溶液不再产生沉淀。80 下真空干燥 2 h,得到白色粉末状产物。

1.2.2 融合反应 按 1.2.1 节的方法配制微乳液 A。然后用 1 mol/L 的 HCl 溶液代替水玻璃溶液,按

收稿日期: 2007-04-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20236020);国家杰出青年基金(20325621)

第一作者: 女,1979 年生,博士生

*通讯联系人

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

上述方法制得微乳液 B。将 A 倒入三口烧瓶中,水浴控温为 30 。用蠕动泵将微乳液 B 加入微乳液 A 中,40~60 min 滴加完毕。其他步骤同 1.2.1 节。

1.3 表征方法

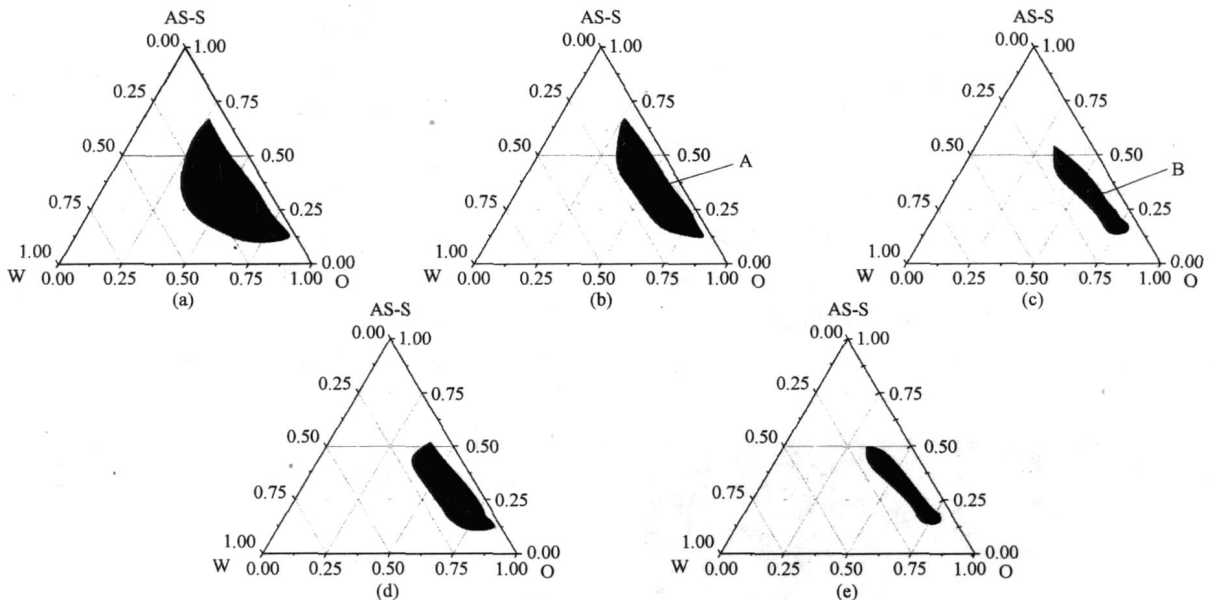
用日立 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 测定粒子的形貌、大小及分散状况;用 Malvern 公司生产的 3000HS 型粒度分析仪 (Zetasizer) 测试微乳液“水核”的大小。

2 结果与讨论

2.1 制备条件与 W/O 型微乳液相行为稳定性的关系

2.1.1 电解质溶液和温度对 W/O 微乳液稳定区域的影响 微乳液体系的结构和相行为决定了颗粒的形貌和大小。在反相微乳液中制备超细颗粒时,由于需要加入电解质溶液作为反应物,从而影响了

微乳液体系的增溶、结构及相行为。利用 Shah 法^[10]在 SDS/正戊醇的质量比一定的情况下,向 SDS/甲苯/正戊醇体系中分别滴加水、一定浓度的水玻璃溶液和盐酸溶液,利用目视浊度法确定体系相行为的变化,绘制出 W/O 体系的拟三元相图,如图 1。由图 1(a)~(c)可见,当电解质溶液代替水作为水相后,其 W/O 单相区的面积变小。这是由于体系的导电机理是由“水核”的运动和相互碰撞而发生水分子和表面活性剂分子的跃迁以及水核内电解质对液膜的穿透运动而引起的。阳离子的加入,使液膜双电层变薄,从而有利于离子对液膜的穿透运动,表现为单相区面积减小;HCl 溶液对应的 W/O 单相区的面积最小,这主要由于 H⁺ 的离子半径最小,对液膜的穿透最强。因此在利用该微乳液体系制备超细粒子时,反应物浓度不宜太高,以保证 W/O 微乳液体系的稳定。



(a) 30 , 纯水; (b) 30 , 0.23 mol/L Na₂O·3.3SiO₂; (c) 30 , 1 mol/L HCl; (d) 40 , 0.23 mol/L Na₂O·3.3SiO₂; (e) 40 , 1 mol/L HCl
A、B 分别指微乳液 A、B 组成; AS-S—表面活性剂和表面活性助剂; W—水; O—油

图 1 不同溶液及温度下微乳液的拟三元相图

Fig. 1 Pseudo-ternary phase diagrams for different solutions and temperatures

比较图 1(b)和(d)、图 1(c)和(e)可知,温度的变化对微乳液稳定区域的影响不太大。这主要是因为 SDS 为离子型表面活性剂,根据 R 比理论^[11],对于离子型表面活性剂,当温度升高时,一方面表面活性剂分子在界面上所占面积增大,极性头基间的静电排斥力减小,使得 R 比增加,即亲油性增强;另一方面,因反离子束缚系数随温度的上升而减小,使得 R 比趋向于减小,即亲水性增强。因此,温度对离

子型表面活性剂的影响在一定程度上获得互补,表现为温度变化对离子型表面活性剂体系影响不大。

为了保证 W/O 微乳液体系在制备过程中的稳定性,微乳液 A 选用图 1(b)中 A 点处组成,微乳液 B 选用图 1(c)中 B 点处组成,实验温度为 30 。

2.1.2 不同 R 值对 W/O 型微乳液分散相大小的影响 W/O 型微乳液中,“水核”的平均粒径与 R 值($R = m_w / (m_s + m_{AS})$)的关系如图 2 所示。从

图中可以看出随 R 值的增加,“水核”的平均粒径也相应的增大。由于化学反应在“水核”提供的“微型反应器”中进行,通过调节 R 值,就可以得到粒径可控的粒子。

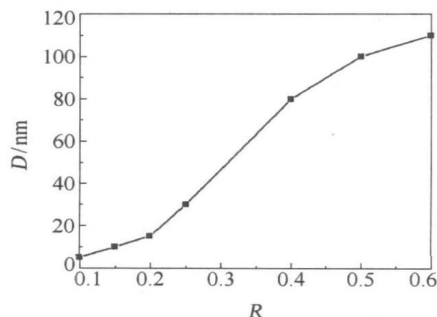
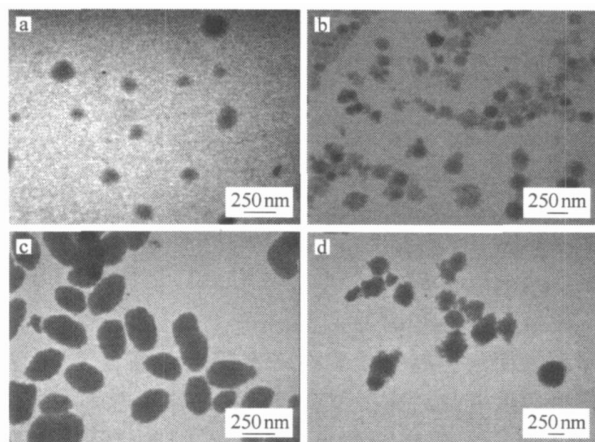


图 2 “水核”平均粒径与 R 值的关系

Fig. 2 The relationship between the average diameters of water pools and R

2.2 超细 SiO_2 的形貌特征及大小

从图 3 可以看到,通过渗透反应和融合反应得到的粒子粒度均匀,无团聚。当 $R = 0.4$ 时,渗透反应得到的粒子为球状,而融合反应得到的粒子却是椭球形,且粒子的长轴大约是渗透反应得到的粒子的 2 倍,而短轴大致相等,如图 3 (a)、(c) 所示; $R = 0.6$ 时,渗透反应和融合反应得到的粒子均为球状,且粒子周围有絮状物。这是因为“水核”粒径随 R 值增大而增大,每个“水核”内可容纳的硅酸钠分子数增多,因此产物的粒径也随之增大,且由于大量自由水的存在,压缩表面活性剂双电层使其变薄,反应



(a) 和 (b) 分别为 $R = 0.4$ 和 0.6 时通过渗透反应得到的样品; (c) 和 (d) 分别为 $R = 0.4$ 和 0.6 时通过融合反应得到的样品

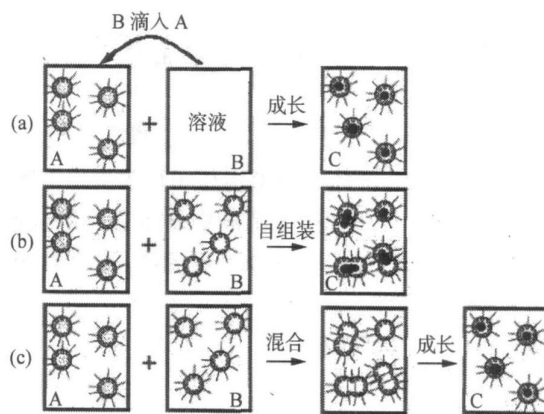
图 3 不同工艺合成的单分散 SiO_2 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM micrographs of monodisperse SiO_2 synthesized by different processes with different R values

过程中“水核”更易破裂,在球形产物周围形成了少量没有“水核”束缚的絮状二氧化硅,如图 3 (b)、(d) 所示。与图 2 比较可以发现颗粒最终的直径要比“水核”的直径稍大,这是由于快速的物质交换导致不同水核内沉淀物的聚集所致,但二者随 R 值的变化趋势是相同的,通过 R 值调节“水核”的大小就可以得到相应尺寸的粒子。

2.3 机理分析

图 4 为渗透反应和融合反应的机理示意图。



(a) 渗透反应; (b) 融合反应, $R = 0.4$; (c) 融合反应, $R = 0.6$

图 4 不同反应过程示意图

Fig. 4 Schematic representations of different reactions

对于渗透反应,盐酸溶液在微乳液中扩散后透过表面活性剂膜层渗透入“水核”,与其中的硅酸钠溶液反应,粒子成核和生长都在“水核”内完成, R 值的大小对粒子的大小影响较大而对它的形状影响相对较小。对于融合反应,反应的发生是靠分别增溶有反应物 A、B 的微液滴相互碰撞,发生水核内物质的相互交换,引起核内物质的化学反应。当 R 值较小时,表面活性剂的量相对较多,表面活性剂的极性头排列得很紧密,使得表面活性剂膜较牢固,不易解离,此时当两个分别增溶有反应物 A、B 的水核相互碰撞后,不是立刻分离,而是自组装成较大的有序形态的结构,如图 4 反应 (b)。当 $R = 0.6$ 时,“水核”增大,“水核”间距减小,相互碰撞的几率增大,碰撞之后的水核形成的瞬时二聚体为两个“水核”提供了水池通道,水核内增溶的物质相互交换并发生化学反应,而瞬时二聚体处于高能状态,会很快分离,在不断地聚合,分离的过程中,化学反应发生并生成了球状产物,如图 4 反应 (c)。

3 结论

通过对微乳液相图的研究,确定了微乳液的组

成,并在此微乳液中分别通过渗透和融合反应制备了超细二氧化硅颗粒。 R 值较小时,渗透反应得到的粒子为球状,而融合反应得到的粒子却是椭球形;随着 R 值的增大,渗透反应和融合反应得到的粒子均为球状,且粒径增大。调节 R 值的大小,采用不同的反应过程,就可以得到形貌和粒径可控的超细二氧化硅颗粒。

参考文献:

- [1] 董鹏. 单分散二氧化硅颗粒的研究进展[J]. 自然科学进展, 2000, 10(3): 201 - 207.
- [2] CHOMA J, KLOSKE M, JARONIEC M. An improved methodology for adsorption characterization of unmodified and modified silica gels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 266: 168 - 174.
- [3] CHEN Donghwang, YEH Jiunnjiun, HUANG Tingchia. Synthesis of platinum ultrafine particles in AOT reverse micelles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 215: 159 - 166.
- [4] LEE M H, OH S G, YI S C. Preparation of Eu-doped Y_2O_3 luminescent nanoparticles in nonionic reverse microemulsions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 226: 65 - 70.
- [5] LIU ZL, WANG X, YAO KL, et al. Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsion[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 2633 - 2636.
- [6] 沈淑玲, 毋伟, 郭锴, 等. 两步反相微乳液法原位制备纳米 SiO_2 / 聚甲基丙烯酸甲酯复合微粒研究[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(3): 304 - 308.
- [7] LU IZJ, XAVIER L, GU YOT A, et al. Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 250: 82 - 92.
- [8] ARRIAGADA F J, OSSEO-ASARE K. Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: Effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211: 210 - 220.
- [9] 王玉琨, 钟浩波, 吴金桥. 微乳液法合成纳米二氧化硅粒子[J]. 西安石油学院学报:自然科学版, 2003, 18(3): 61 - 64.
- [10] 施利毅, 华彬, 张剑平. 微乳液的结构及其在制备超细颗粒中的应用[J]. 功能材料, 1998, 29(2): 136 - 139.
- [11] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用[M]. 北京: 中国工业出版社, 1999: 93 - 100.

Preparation of ultrafine silica with different morphologies using reverse microemulsions

SHEN ShuLing¹ WU Wei² GUO Kai¹ CHEN JianFeng^{1,2}

(1. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology;

2. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ultrafine silica particles with different morphologies have been prepared in water/ toluene/ sodium dodecylsulphate/ 1-pentanol water in oil microemulsion systems by means of penetration reactions and amalgamation reactions. The phase diagrams for the W/O microemulsion were plotted to study the relationship between the W/O microemulsion composition and the preparation conditions. The effects of varying the process and the value of R (ratio by mass of water:(surfactant + co-surfactant)) on the shape and size of the resulting silica particles were studied. A mechanism for the formation of ultrafine silica by the different reaction pathways has been proposed.

Key words: reverse microemulsion; penetration; amalgamation; phase diagrams; ultrafine silica