

乙烯基三乙氧基硅烷表面改性纳米 SiO₂

欧阳兆辉^{1,2} 伍林^{1,2} 李孔标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(SiO₂) 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。对改性前后纳米 SiO₂ 的表面进行研究, 证明该工艺能够实现纳米 SiO₂ 的表面改性, 能够有效分散纳米 SiO₂ 聚集体。红外光谱分析表明, A-151 确实已经和纳米 SiO₂ 表面的羟基发生了化学反应。

关键词 纳米二氧化硅(SiO₂), 表面改性, 硅烷偶联剂

Study on surface modification of nano-SiO₂ with vinyl-silane

Ouyang Zhaohui^{1,2} Wu Lin^{1,2} Li Kongbiao² Yi Delian² Qin Xiaorong

(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, which had a good hydrophobicity; on the other hand, it is advantageous that byproduct is harmless to equipments and environment. The surface status of nano-silica before and after modification were studied. It was verified that modification of nano-silica can be carried out by this technics and the aggregation of nano-silica can be dispersed effectively. The analysis of FTIR proved that the A-151 had been successfully grafted on the surface of nano-silica.

Key words nano-silica(SiO₂), surface modification, silicane coupling agent

纳米二氧化硅(SiO₂) 表面存在的活性硅羟基、吸附水及制备工艺导致其表面出现的酸区^[1], 使其呈亲水性, 限制了 SiO₂ 超细效应的充分发挥, 在有机相中难以浸润和分散, 使其在某些有特殊要求的领域无法使用。因此必须对其进行表面改性, 目的是改变超细 SiO₂ 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。

本研究采用硅烷偶联剂 A-151 改性纳米 SiO₂。

1 实验装置及流程

实验采用 SK2-1-10H 型回转式管式电阻炉作

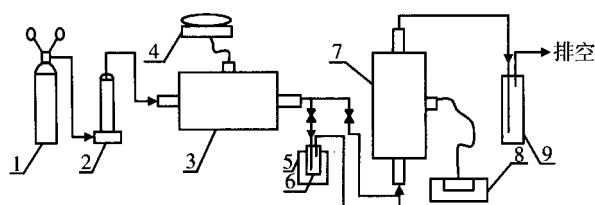
为表面改性加热器, 其内径为 37mm, 长度为 340mm, 管内径里面放置装有纳米 SiO₂ 的容器。实验流程如图 1 所示。

先使 N₂ 经过干燥塔 2 除去塔内杂质和水分, 然后经过预热器 3 预热到一定温度, 在预热器 3 出口连接 1 个三通管, 其中一支路的 N₂ 用来对纳米 SiO₂ 进行预热处理, 另一支路的 N₂ 和 A-151 蒸气混合。预处理时, 关闭偶联剂支路, 预处理完毕后, 开通偶联剂支路; N₂ 和 A-151 混合蒸气一起进入表面改性加热器 7 的底部, 在预设的温度下反应一定时间后; 关闭偶联剂支路, 继续用热氮气吹扫一定时

基金项目: 湖北省教育厅自然科学基金资助(2003BC3); 湖北省科技厅自然科学基金资助(批准号: 2003ABA075)

作者简介: 欧阳兆辉(1977 -) 男, 硕士研究生。

伍林(1965 -) 男, 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。



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

图 1 实验流程示意图

间,关闭装置,取出改性纳米 SiO₂。

2 结果讨论与表征

2.1 表面羟基数的测定^[2]

称取 2.0g 纳米 SiO₂ 于 200mL 烧杯中,加入 25mL 无水乙醇和 75mL 20% 的 NaCl 溶液。搅拌均匀,然后用 0.1mol/L 的 HCl 溶液或 0.1mol/L NaOH 将 pH 值调整到 4.0。然后缓慢加入 0.1mol/L NaOH 溶液,使 pH 值升到 9.0,保持 20s,并维持 pH 不变。依公式(1)计算每 (nm)² 的纳米 SiO₂ 表面积上羟基的个数 (N):

$$N = \frac{CVN_A \times 10^{-3}}{Sm} \quad (1)$$

公式(1)式中 C 是 NaOH 的浓度(0.1mol/L), V 是 pH 值从 4.0 升到 9.0 时所消耗的 0.1mol/L NaOH 的体积 (mL), N_A 是阿佛加得罗常数, S 是纳米 SiO₂ 比表面积 (nm²/g), m 是纳米 SiO₂ 的质量 (g)。

通过上述方法测得改性前的纳米 SiO₂ 表面的羟基值为 2.6 个 / (nm)², 改性后纳米 SiO₂ 表面的羟基值是 0.62 个 / (nm)²。

2.2 亲油化值的测定

亲油化值越高说明产品的疏水性越好,采用乙醇法来测定^[3]。将 0.25g 纳米 SiO₂ 置于 50mL 二次蒸馏水中,向其中加入无水乙醇直至纳米 SiO₂ 完全浸润,记录无水乙醇的加入量 V (mL),亲油化值可由公式(2)计算,未改性的纳米 SiO₂ 立即沉降到底部,改性后的纳米 SiO₂ 漂浮在液面上,亲油化值计算为 35.82%。

$$\text{亲油化度} = \frac{V}{V+50} \times 100\% \quad (2)$$

2.3 沉降试验

表征改性纳米 SiO₂ 的亲油疏水性,取改性前后的纳米 SiO₂ 各 0.10g 分别置于 2 个洁净干燥的试管中,每个试管注入 5mL 环己烷和 10mL 二次蒸馏水,振荡,置于超声分散器中分散 30min。未改性纳米 SiO₂ 很快就沉降到的试管底部,上层是澄清的环

己烷。改性后的纳米 SiO₂ 在试管中呈淡黄色的悬浊液;8min 中后开始出现明显的分层,下层为澄清的水,上层为淡黄色胶状体。说明改性后的纳米 SiO₂ 有极强的亲油疏水性。

2.4 试样的 X 射线光电子能谱

为了探讨改性前后试样表面特性以及试样与偶联剂的作用机理,对改性前后试样进行 X 射线光电子能谱研究,未改性纳米 SiO₂ 表面上的硅原子 (Si2p) 化学位移是 104.1eV, 改性后减至 103.9eV, 化学位移变化较小;而氧原子 (O1s) 从 532.75eV 增至 533.63eV, 化学位移变化较大,说明改性剂是直接与 SiO₂ 表面的氧原子发生作用。其原因是,纳米 SiO₂ 表面的 Si-OH 转变为 Si-O-Si, 由于 Si 原子的电负性比氢大,致使氧的化学位移增大, SiO₂ 表面的硅原子没有直接与改性剂作用,因而化学位移变化很小。

2.5 试样的红外光谱分析

我们采用德国 Bruker 公司的 VERTEX70 傅立叶红外光谱仪对包覆物结构检测。干燥溴化钾放入研钵中研磨,加入纳米 SiO₂ 样品,轻轻研磨、压片。改性前后纳米 SiO₂ 的红外光谱图见图 2。

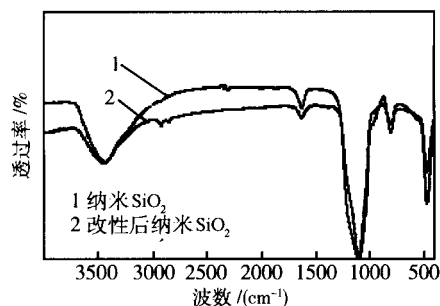


图 2 改性前后纳米 SiO₂ 的红外光谱图

谱图中的吸收峰归属如下:960cm⁻¹ 是 Si-OH 的弯曲振动吸收峰,1000~1100cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si-O-Si 键的伸缩振动引起的,1630cm⁻¹ 的吸收峰是 H-O-H 弯曲振动引起的,3400cm⁻¹ 吸收峰是羟基的伸缩振动引起的,说明了 SiO₂ 纳米粒子表面羟基的存在。改性后纳米 SiO₂ 在 1640cm⁻¹ 处没有看到吸收峰,主要碳碳双键偶极距变化很小,吸收峰非常弱。从 3000cm⁻¹ 左右新出现的甲基伸缩振动吸收峰,以及 960cm⁻¹、3400cm⁻¹ 吸收峰明显减弱,说明羟基的量有所减少,也说明了 A-151 确实与 SiO₂ 纳米粒子表面的羟基相偶合或链接。

2.6 接枝在超细 SiO₂ 表面上的硅烷偶联剂的几何构型及键长电荷分布

根据文献^[4]提出的超细 SiO₂ 表面硅烷偶联剂的接枝机理,对 A-151 气体分子在纳米 SiO₂ 表面接枝结构进行简化处理, SiO₂ 表面的硅原子以 1 个 Si-O 键与 A-151 连接,其它键采用羟基饱和。并且运用 Berny 能量梯度法,采用 6-31G 基组,对 A-151 气体分子在超细 SiO₂ 表面接枝的几何构型优化。在计算中,采用 DFT^[5] 中的 B3LYP 方法,电荷采用 Mulliken 分布,计算均用 Gaussian2003 软件在 SGI1450 工作站上完成。优化出的 A-151 气体分子在纳米 SiO₂ 表面接枝的部分几何构型如图 3 所示。计算出的分子中的键长及电荷分布如表 1 所示。

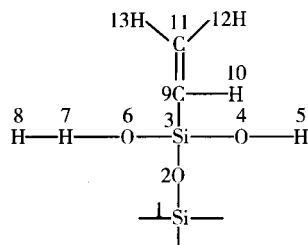


图 3 A-151 在纳米 SiO₂ 表面接枝的部分构型图

表 1 B3LYP/6-31G 优化的 A-151 在纳米 SiO₂ 表面接枝的几何参数

元素	键	键长/nm	净电荷
O	R (1,2)	16.946	-0.814730
O	R (2,3)	16.857	-0.910220
Si	R (3,4)	17.427	1.405860
O	R (3,6)	17.009	-0.819284
O	R (3,9)	18.627	0.406347
H	R (4,5)	9.205	-0.778409
H	R (6,7)	9.689	0.410983
H	R (9,10)	10.884	-0.094410
C	R (9,11)	13.416	0.170966
C	R (11,12)	10.878	-0.239740
H	R (11,13)	10.864	-0.143638

3 改性纳米 SiO₂ 对丁基橡胶的增强作用

利用 XK-160 开放式炼胶机对卤化丁基橡胶、填料、硫化剂和改性剂等进行混炼均匀;在 145 下,利用 XLB-D(Q) 350 × 350 × 2.25 T 平板硫化机对混炼胶硫化 40min。通过试验,未改性的纳米 SiO₂ 填充丁基橡胶,不但起不到增强作用,拉伸强

度还有所下降。这是由于纳米 SiO₂ 粒径小,表面能大,易于团聚,通常以二次聚集体的形式存在,并与丁基橡胶的相容性不好,这在一定程度上对其增强性能产生不同程度的影响。其复合材料受到外界作用力时,弱界面首先受到破坏,出现裂纹^[6]。改性后纳米 SiO₂ 填充丁基橡胶,当其用量为 3%,拉伸强度达到最大,并且其拉伸强度远大于不填充的和填充未改性的纳米 SiO₂ 的丁基橡胶。这是由于纳米 SiO₂ 经过有机物质处理后,纳米粒子由“刚”转“柔”,提高了表面活性,增加了与聚合物链之间的相容性和结合力^[7]。另外,改性后纳米 SiO₂ 不易二次聚集,其表现小尺寸效应、量子效应、电子隧道效应、不饱和价效应等,使纳米颗粒与橡胶大分子发生键合作用,甚至会在一定程度上弥补界面结合力的不足。受到外力作用时,纳米粒子不易与基体脱离,在基体内产生很多的微变形区,吸收大量的能量,使基体较好地传递所承受的外应力,而且因为应力场的相互作用,又能引发基体屈服,消耗大量的冲击能,从而达到同时增韧和增强的作用^[8]。

4 结论

选用 A-151 作为表面改性剂,不产生对设备的腐蚀和环境的污染,反应产生的副产物乙醇气体可以用水来吸收。纳米 SiO₂ 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。改性后纳米 SiO₂ 和丁基橡胶有良好的相容性,填充丁基橡胶能显著提高其拉伸强度。

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
- [5] Seminjo J M, Politzer F, Modern Density Functional theory: a tool for Chemistry [M]. New York: Elsevier, 1995
- [6] 吴伟端,潘兆槽,赵煌. [J]. 电子显微镜报, 2001, 20(1) 68
- [7] 吴绍吟. [J]. 弹性体, 2003, 13(1) 57 ~ 62
- [8] 程钢,赵国群,管延锦. [J]. 应用科技, 2002, 29(12) 39 ~ 41

收稿日期: 2005-07-05

修稿日期: 2005-07-21