

乙烯基三 (β-甲氧基乙氧基) 硅烷 原位改性纳米 SiO₂ 的制备与表征

武江红, 杜志平, 台秀梅, 赵永红, 王天壮

(中国日用化学工业研究院 山西省纳米技术应用工程研究中心, 山西 太原 030001)

摘要:以正硅酸乙酯为原料,通过改进的Stöber法制备纳米 SiO₂ 悬浮液,利用乙烯基三 (β-甲氧基乙氧基) 硅烷对纳米 SiO₂ 粒子进行原位表面改性,考察偶联剂用量、反应时间和反应温度对产品亲油化度和吸水率的影响,利用红外光谱、紫外-可见分光光度计、透射电镜和水接触角等手段对改性前后的样品进行表征。结果表明,改性纳米 SiO₂ 的分散性得到改善,疏水性明显增强;较优的合成条件确定为:改性剂用量为总反应溶剂用量的 8%,78 °C 回流反应 6 h。

关键词: 乙烯基三 (β-甲氧基乙氧基) 硅烷; 纳米二氧化硅; 原位改性

中图分类号: TQ127, TB383 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2013)04-0005-05

Synthesis and Characterization of In-situ Modified SiO₂ Nano-particles by Vinyltris (β-Methoxyethoxy) Silane

WU Jianghong, DU Zhiping, TAI Xiumei,
ZHAO Yonghong, WANG Tianzhuang

(Nanotechnology Applied Engineering Research Center of Shanxi Province, China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: SiO₂ nano-particles suspension was synthesized by modified sol-gel method with tetraethyl orthosilicate as raw materials. SiO₂ nano-particles were in-situ modified by vinyltris (β-methoxyethoxy) silane. The effect of factors, such as mass fraction of vinyltris (β-methoxyethoxy) silane, reaction time, reaction temperature on the oil-affinity degree and water-sorption ratio was investigated. The samples before and after modification were characterized by UV-Vis, FTIR, TEM and water contact angle. The results show that dispersion properties of the modified SiO₂ nano-particles are improved obviously and the hydrophobicity is also increased apparently. The optimum surface modification conditions are

determined that the dosage of vinyltris (β-methoxyethoxy) silane is 8% of total solvent dosage, reflux reaction time is 6 h at 78 °C.

Key words: vinyltris (β-methoxyethoxy) silane; SiO₂ nano-particles; in-situ modification

纳米 SiO₂ 是一种无定型白色粉体材料,具有特殊的光学性能、光催化特性和流变特性,是世界上大规模工业化生产产量最高的重要无机增韧、增强功能性填料^[1],在药物^[2]、高分子复合材料^[3]、生物^[4-5]等领域广泛应用。然而,纳米 SiO₂ 粒径小,表面能高,极易聚集成团,且其表面亲水疏油,导致在有机介质中难以均匀分散,限制了纳米效应的发挥,从而影响材料的填充效果。经过表面改性的纳米 SiO₂ 颗粒,可以较好地分散在有机介质中分散。

硅烷偶联剂法是 SiO₂ 表面改性中最传统、应用最广泛的一种方法^[6-7]。硅烷偶联剂是一类具有双反应功能的有机硅化合物,通过水解反应后生成硅羟基与纳米 SiO₂ 表面的羟基缩合形成硅氧键,实现有机硅化合物对纳米 SiO₂ 的表面烷基处理。关于用硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行表面改性的文献报道较多,但大多数采用甲苯^[8-10]、N-甲基吡咯烷酮^[11]等有毒的有机物质为反应溶剂。本文中以无水乙醇为溶剂,通过改进的 Stöber 法制备纳米 SiO₂ 悬浮液,在此基础上,以乙烯基三 (β-甲氧基乙氧基) 硅烷为改性剂,采用原位一步法对制备的纳米 SiO₂ 进行表面改性,制备具有较强疏水性能的改性纳米 SiO₂,并对其性能进行表征,优化工艺条件。

1 试验部分

1.1 试验试剂

正硅酸四乙酯 (TEOS),分析纯,阿拉丁试剂公司;氨水 (NH₃ 的质量分数为 25%~28%),分析纯,山西省太原化肥厂化学试剂厂;A-172 乙烯基三 (β-甲氧基乙氧基) 硅烷(以下简称 A-172),分析纯,江苏省南京联硅化工有限公司;无水乙醇,分析纯,北京化工厂;二次蒸馏水,中国日用化学工业研究院。

收稿日期:2012-09-18,修回日期:2012-10-24。

基金项目:山西省研究生优秀创新项目,编号:0113127。

第一作者简介:武江红(1987—),女,硕士研究生,研究方向为有机-无机复合材料的制备及性能。E-mail:wujiahong2006@126.com。

通信作者简介:杜志平(1958—),女,教授,博士生导师,研究方向为从事有机-无机复合材料的制备及性能。电话:0351-4084691, E-mail:zhipingdu@hotmail.com。

1.2 试验仪器

UV-1600 型紫外-可见分光光度计,北京瑞利分析仪器有限公司;IRAffinity-1 型傅里叶红外光谱仪(FTIR),日本岛津公司;JEM-1011 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;接触角测量仪,自制,如图 1 所示;KQ 2200B 型超声波清洗器,江苏省昆山市超声仪器有限公司。

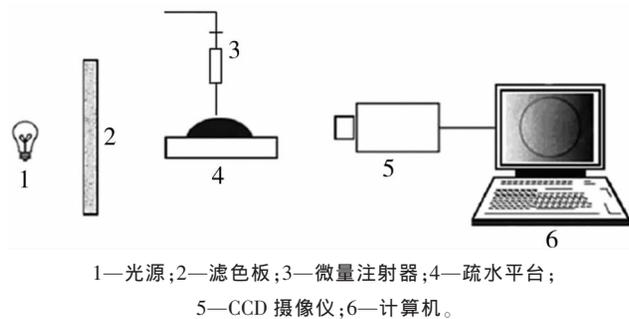


图 1 接触角测量仪示意图

Fig. 1 Admeasure apparatus of droplet spreading contact angle

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备

将无水乙醇、正硅酸乙酯及氨水按一定计量比加入 250 mL 三口烧瓶中,剧烈搅拌 12 h,搅拌过程中,每 1 h 超声分散 10 min。向其中加入一定量的乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷,超声分散 30 min,升温,回流温度下反应 10 h,抽滤,用无水乙醇洗涤,用酸性高锰酸钾溶液测试滤液,能使高锰酸钾溶液立即褪色,证明乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷未完全除去;反之,则完全除去。将滤饼放入真空干燥箱中,60 °C 干燥 8 h,制得改性纳米 SiO₂ 白色粉末。

1.3.2 亲油化度和吸水率的测定

向 40.0 mL 蒸馏水中放入 1.000 g 改性纳米 SiO₂ 粉体,然后逐滴滴定甲醇;漂浮在水面上的粉体完全润湿后,记所加甲醇的体积为 V (mL),则亲油化度 φ 按下式计算:

$$\varphi = \frac{V}{V+40.0} \times 100\% \quad (1)$$

在表面皿上均匀铺洒 1.000 g 改性纳米 SiO₂ 粉体,然后放入盛有适量水的干燥器中;放置一定时间后,记称量并计算的粉体增加的质量为 m (g),则吸水率 w_w 按下式计算:

$$w_w = \frac{m}{1.000} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.3 溶剂中的分散性能

1) 水中的分散。分别称取 0.200 g 未改性纳米 SiO₂ 和改性纳米 SiO₂ 置于 2 支试管中,加入 20 mL 二次蒸馏水,置于超声波分散器中 30 min,观察现象。

2) 甲苯中的分散。分别称取未改性纳米 SiO₂ 和硅烷

偶联剂改性纳米 SiO₂ 各 0.015 g,将其分散于 10 mL 无水甲苯中,磁力搅拌 30 min;向其中分别加入 5 滴质量分数为 0.1% 的甲基红乙醇溶液,静置 48 h。

1.3.4 接触角的测量

称取一定量的粉体,利用固体颗粒压片机将样品压片。用微量进样器取 5 μL 二次蒸馏水滴于样品上,由 CCD(电荷耦合器件)摄像仪拍摄液滴的动态铺展过程(每秒 30 帧),铺展录像经图像分析软件处理,截取液滴滴下瞬间的图像,通过接触角测量软件,采用量高法测定接触角,每个样品测试 5 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂用量对亲油化度和吸水率的影响

偶联剂用量是影响改性效果的重要因素之一^[12]。未改性纳米 SiO₂ 的表面含有大量的硅羟基,表现出亲水性能;通过有机物改性后,纳米 SiO₂ 表面则呈现亲油性,并且吸水率随着亲油化度的增大而减小,表明纳米 SiO₂ 的改性效果越好。

样品亲油化度和吸水率受偶联剂用量的影响如图 2 所示。可以看出,随着偶联剂 A-172 用量的增大,改性纳米 SiO₂ 的亲油化度先增大,然后基本保持恒定;而吸水率则是先减小然后基本保持恒定,原因是随着偶联剂用量的增大,纳米 SiO₂ 表面的接枝的有机基团增加;当有机基团增加至一定程度后,纳米 SiO₂ 表面的空间位阻增加,这不利于纳米 SiO₂ 与改性剂的接触,故亲油化度和吸水率保持恒定^[13]。当偶联剂用量过小, SiO₂ 表面的硅羟基不能完全反应,改性效果不理想;当偶联剂用量过大,会造成改性剂的浪费。为此,偶联剂用量控制为总溶剂质量的 8%。

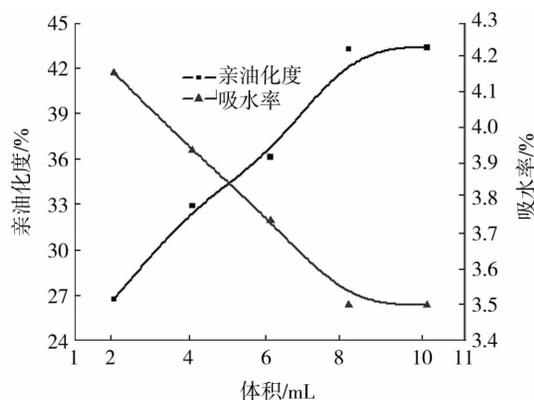


图 2 偶联剂用量对亲油化度和吸水率的影响

Fig. 2 Oil-affinity degree and water-sorption ratio of modified samples derived from different amount of coupling agents

2.2 反应时间对亲油化度和吸水率的影响

反应时间是亲油化度和吸水率的重要影响因素之一。图 3 所示为反应时间对亲油化度和吸水率的影响。可以看出,当反应时间从 2 h 延长到 6 h,亲油化度

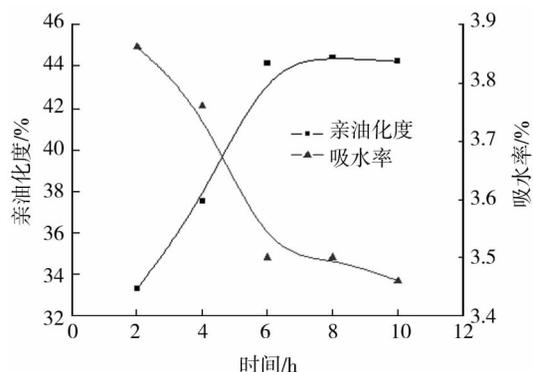


图 3 反应时间对亲油化度和吸水率的影响

Fig. 3 Oil-affinity degree and water-sorption ratio of modified samples derived from different reaction time

明显增大,吸水率显著减小;反应时间超过 6 h 后,亲油化度和吸水率均基本保持不变。这可能是因为反应时间超过 6 h 以后,反应达到动态平衡,所以亲油化度和吸水率保持不变。本文中选择反应时间为 6 h。

2.3 反应温度对亲油化度和吸水率的影响

适当的反应温度可以促进偶联剂中烷氧基与纳米 SiO₂ 表面的羟基结合,为体系提供良好的反应环境,但是温度过高会导致偶联剂本身发生自聚或分解,从而影响改性效果。图 4 所示为反应温度对亲油化度和吸水率的影响。可以看出,当反应温度从 25 ℃ 升至回流温度(78 ℃)时,亲油化度明显增大,吸水率明显减小。本文中选择反应温度为回流温度。

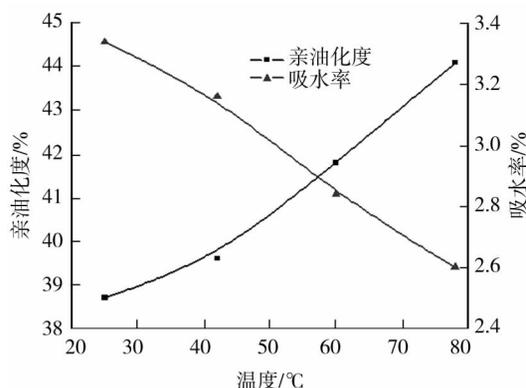
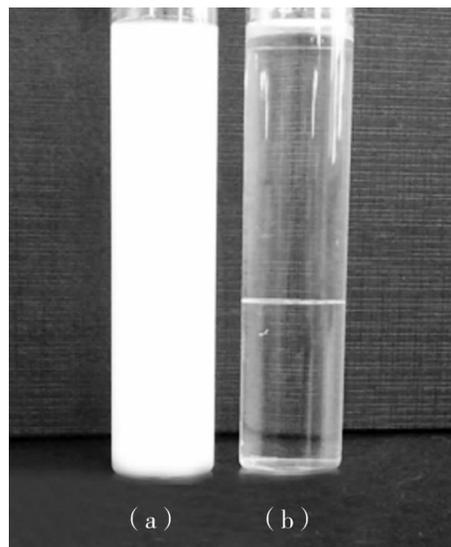


图 4 反应温度对亲油化度和吸水率的影响

Fig. 4 Oil-affinity degree and water-sorption ratio of modified samples derived from different reaction temperatures

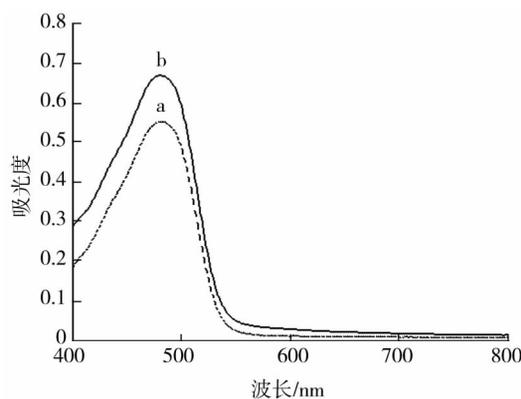
2.4 样品在水中的分散情况

图 5 所示为用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 样品在水中的分散情况。可以看出,未改性 SiO₂ 能够均匀分散在水中,形成牛奶状的悬浮液,而改性纳米 SiO₂ 完全漂浮在水面上,具有很强的疏水性。这主要是因为未改性纳米 SiO₂ 表面含有大量的硅羟基,在水中很容易形成氢键,所以在水中能够很好地分散;而改性纳米 SiO₂ 表面接枝上了有机物,疏水性增强,在水中分散性能变差^[14]。

(a) 未改性纳米 SiO₂; (b) A-172 改性纳米 SiO₂图 5 用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 在水中的分散情况Fig. 5 Dispersion properties of pure and modified SiO₂ nano-particles in water

2.5 样品在甲苯中的分散情况

将用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后的纳米 SiO₂ 分散在无水甲苯中,加入甲基红溶液,未改性纳米 SiO₂ 在甲苯中的分散能力较差,颗粒全部沉淀在下层,呈现粉红色,上层为淡黄色透明状液体;改性后的纳米 SiO₂ 溶液则呈现出均匀的淡黄色悬浮液状态。这可能是由于未改性纳米 SiO₂ 表面存在大量的硅羟基,表面表现为亲水性,不能在甲苯中分散,大量的甲基红分子吸附到未改性纳米 SiO₂ 的表面^[15],因此沉淀层呈现红色;而改性纳米 SiO₂ 表面羟基减少,亲油性增强,因此能够均匀分散于甲苯中。由此说明,改性后的纳米 SiO₂ 在甲苯中的分散性提高,达到了改性的效果。为了进一步验证上述结果,利用紫外-可见分光光度计测试改性前、后纳米 SiO₂ 对甲基红指示剂的吸附性能,结果如图 6 所示。可以看出,在 480 nm 处,硅烷偶联剂 A-172 改性样品的吸光度明显大于未改性的

a—未改性纳米 SiO₂; b—A-172 改性纳米 SiO₂。图 6 用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 的紫外-可见吸光光度谱图Fig. 6 UV-Vis spectra of pure and modified SiO₂ nano-particles

纳米 SiO₂, 这可能是由于 A-172 改性样品均匀分散在甲苯中, 造成溶液的浊度升高, 因此透光率降低。

2.6 红外光谱分析

图 7 为用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 样品的红外光谱图。可以看出, 改性前、后纳米 SiO₂ 在 1 000~1 100 cm⁻¹ 处有 Si—O—Si 键伸缩振动引起的极强吸收峰; 3 400 cm⁻¹ 处出现羟基伸缩振动引起的吸收峰, 表明 SiO₂ 纳米粒子表面存在羟基; 改性后的纳米 SiO₂ 在 1 640 cm⁻¹ 处没有吸收峰, 原因是本来吸收较弱的碳碳不饱和双键在约 1 640 cm⁻¹ 处的吸收峰很可能被 1 630 cm⁻¹ 处强烈的吸收峰掩盖; 3 400 cm⁻¹ 处的吸收峰是由羟基的伸缩振动引起。3 400 cm⁻¹ 处羟基伸缩振动引起的明显减弱的吸收峰, 以及在约 3 000 cm⁻¹ 处新出现的甲基伸缩振动吸收峰, 都说明羟基的量有所减少, 也说明 SiO₂ 纳米粒子表面的硅羟基与硅烷偶联剂 A-172 是相偶合或链接的^[14]。

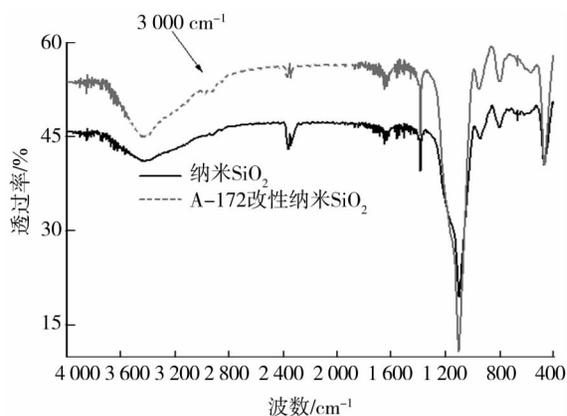


图 7 用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 的红外光谱图

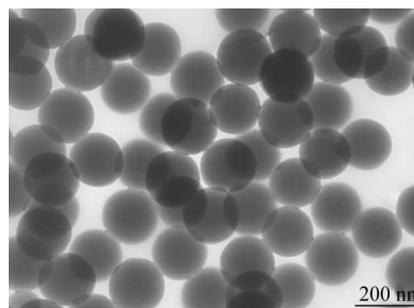
Fig. 7 FTIR spectra of pure and modified SiO₂ nano-particles

2.7 透射电镜分析

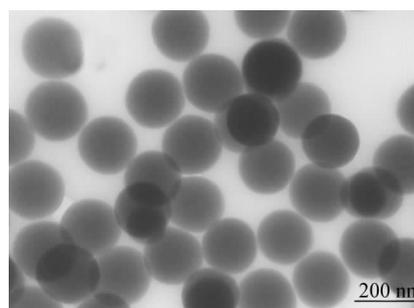
图 8 为用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 的透射电镜图像。从图中可以看出, 改性前、后纳米 SiO₂ 粒子粒径相差不大, 基本上呈现单分散性(粒径约为 160 nm); 未改性的纳米 SiO₂ 粒子边缘清晰, 改性的纳米 SiO₂ 颗粒边缘则较为模糊。这可能是由纳米 SiO₂ 上接枝了硅烷偶联剂后, 纳米 SiO₂ 颗粒结构疏松造成的^[16]。这种结构为纳米 SiO₂ 粒子提供优异的有机介质分散性。

2.8 水接触角分析

纳米 SiO₂ 表面含有大量羟基, 所以呈现出较强的亲水性。改性纳米 SiO₂, 表面上接枝了有机物, 所以亲水性减弱, 疏水性增强。通过对比改性前、后的水接触角测量结果, 可以观察改性效果。图 9 所示为用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 的水接触角测量结果。由图可知, 未改性的纳米 SiO₂ 刚落下就铺展了, 所以接触角近似等于 0, 而 A-172 改性的纳米 SiO₂ 接触角为 83.0°。



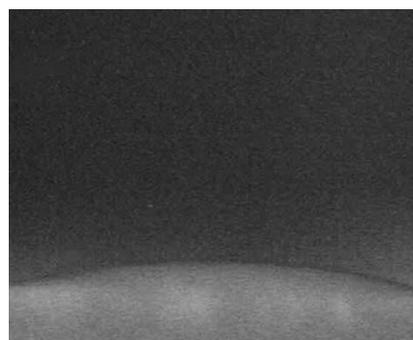
(a) 未改性纳米 SiO₂



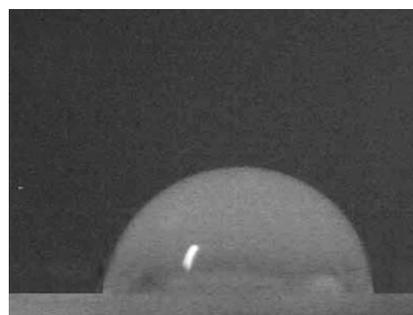
(b) A-172 改性纳米 SiO₂

图 8 用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 的透射电镜图像

Fig. 8 TEM images of pure and modified SiO₂ nano-particles



(a) 未改性纳米 SiO₂



(b) A-172 改性纳米 SiO₂

图 9 用硅烷偶联剂 A-172 改性前、后纳米 SiO₂ 的接触角

Fig. 9 Water contact angles of pure and modified SiO₂ nano-particles

3 结论

1) 采用原位一步法, 以正硅酸乙酯为原料, 乙醇为反应溶剂, 乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷为改性剂, 制备改性纳米 SiO₂, 优化工艺条件如下: 改性剂用量为溶剂总量的 8%, 反应时间为 6 h, 反应温度为回流温度。在此条件下制备的样品亲油化度为 44.4%,

吸水率为2.6%,水接触角为83.0°。

2) 以无水乙醇作为反应溶剂,大大减少了环境污染,为有机-无机复合材料的制备提供了一个新的方向。

致谢:感谢中国石油天然气股份有限公司科技管理部课题项目(编号:2011A-1001)对本研究的大力支持!

参考文献(References):

- [1] 袁清峰,高延敏,吕伟刚. KH-550 改性纳米 SiO₂ 对环氧胶黏剂性能的影响[J]. 化学与黏合, 2009, 31 (3): 26-28.
- [2] ZHAO Y N, TREWYN B G, SLOWING I I, et al. Mesoporous silica nanoparticle-based double drug delivery system for glucose-responsive controlled release of insulin and cyclic AMP[J]. Journal of American Chemical Society, 2009, 131 (24): 8398-8400.
- [3] XIE Y J, HILL C A S, XIAO Z F, et al. Silane coupling agents used for natural fiber-polymer composites: a review[J]. Composites: A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(7): 806-819.
- [4] SMITHA S, SHAJESH P, MUKUNDAN P, et al. Synthesis of bio-compatible hydrophobic silica-gelatin nano-hybrid by sol-gel process[J]. Colloid and Surfaces: B: Biointerfaces, 2007, 55(1): 38-43.
- [5] WU Y L, LIN J J, HSU P Y, et al. Highly sensitive polysilicon wire sensor for DNA detection using silica nanoparticles-λ-APTES nanocomposite for surface modification[J]. Sensors and Actuators: B: Chemical, 2011, 155: 709-715.
- [6] LEE C H, PARK S H, CHUNG W, et al. Preparation and characterization of surface modified silica nanoparticles with organic-silane compounds[J]. Colloid and Surface: A: Physicochemical and Engineering Aspect, 2011, 384: 318-322.
- [7] LIN Jinbin, CHEN Hongling, JI Yan, et al. Functionally modified monodisperse core-shell silica nanoparticles: silane coupling agent as capping and size tuning agent [J]. Colloids and Surfaces: A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 411: 111-121.
- [8] 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.
- [9] 刘会媛,李德玲,李星. 硅烷偶联剂 KH-560 改性纳米二氧化硅[J]. 化学世界, 2011 (8): 456-458.
- [10] 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.
- [11] 谭秀民,冯安生,赵恒勤. 硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面接枝改性研究[J]. 中国粉体技术, 2011, 17 (1): 14-17.
- [12] JESIONOWSKI T, KRYSZTAFKIEWICZ A. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas [J]. Applied Surface Science, 2001, 172 (1/2): 18-32.
- [13] 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): 663-665.
- [14] 欧阳兆辉,伍林,李孔标,等. 气相法改性纳米二氧化硅表面[J]. 化工进展, 2005, 24 (11): 1265-1267.
- [15] 张蕾,张丹凤. 纳米 SiO₂ 表面改性方法: 中国, 200510045706.0[P]. 2005-08-24.
- [16] 姜立忠,战佳宇,武德珍,等. 甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷改性 SiO₂ 的制备[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34 (3): 287-289.