



二氧化硅消光剂的合成与表征

孔庆刚¹, 钱海燕², 孙兴菊¹, 董 婷¹, 刘 凯¹, 章翔宇¹, 李 俊¹, 高桂枝¹

(1. 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044; 2. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 为了获得性能指标符合消光剂要求的二氧化硅产品, 通过正交实验 $L_{16}(4^5)$ 对沉淀法合成二氧化硅的过程进行优化, 研究各因素对二氧化硅中位径、吸油值的影响规律, 利用 X 射线衍射、扫描电镜对二氧化硅粒子的结构、形貌进行表征。结果表明, 制备的二氧化硅为无定形产物, 颗粒呈球形, 一次颗粒粒径约为 30 nm, 各项指标与进口产品相近。

关键词: 液相沉淀法; 二氧化硅消光剂; 合成; 表征

中图分类号: TQ 127.2 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2012)02-0050-05

Synthesis and Characterization of Fumed Silica Matting Agent

KONG Qinggang¹, QIAN Haiyan², SUN Xingju¹,
DONG Ting¹, LIU Kai¹, ZHANG Xiangyu¹,
LI Jun¹, GAO Guizhi¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044;

2. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to prepare silica powders using as fumed matting agent, the direct precipitation method was adopted to prepare silica by the orthogonal experimental program ($L_{16}(4^5)$). The influences of different factors on average diameter, oil-absorbed value of silica powders were investigated. The structure and morphology were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM). The results show that the silica particles are uniform global, and the average diameter of original particles is about 30 nm. The performance index of silica is equal to the import products.

Key words: precipitation method; fumed silica matting agent; synthesis; characterization

二氧化硅消光剂因其折光系数与涂料工业中使用的大部分树脂的折光系数相近(1.46), 而具有良好

的光学性能, 目前广泛用于涂料中, 成为高档涂料消光剂的首选。早期用于涂料、油漆、油墨等的消光剂为气相法二氧化硅, 由于其价格昂贵, 现已逐渐被沉淀法二氧化硅所代替。

目前国内外沉淀法制备二氧化硅消光剂的工艺路线主要分成两类: 一类为凝胶法^[1-3], 该方法得到的二氧化硅产品具有结构好, 比表面积大, 孔径大, 孔径分布窄而集中, 在高剪切作用下也能保持其结构的优点, 而且具有很好的透明性; 缺点是吸油值偏低, 工艺流程长, 后处理过程能耗大, 致使产品成本较高。另一类工艺路线为沉淀法^[4-6], 它的优点是产品吸油值高, 工艺条件相对简单, 成本比较低; 缺点是所得产品结构性差, 在高剪切下结构易被破坏, 比表面积小, 孔径较小(一般为 $0.6 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$), 孔径分布宽, 透明性差等。

含有二氧化硅消光剂的漆膜, 消光剂粒子均匀地分布于涂膜中, 当入射光到达凹凸不平的漆膜表面时, 发生漫反射, 即发生散射产生低光泽的亚光和消光外观^[7]。对于给定粒径的二氧化硅消光剂来说, 其消光效率随着孔体积的增大而提高。对于给定涂料和涂膜厚度, 在消光剂粒径与涂料干膜厚度相对应时, 消光效果最好。粒径分布的频带越窄其消光效率越高。

本文中采用沉淀法制备二氧化硅消光剂, 在前期研究的基础上确定了得到适当吸油值、粒径和较大孔径二氧化硅消光剂的反应温度、加料时间、保温时间、搅拌速度和硫酸酸化量等操作参数的大致范围, 通过正交实验确定理想的反应条件, 研究各因素对生成二氧化硅中位径和吸油值的影响规律, 将所制得的二氧化硅进行结构和性能表征, 目的是要合成大孔径、粒径和吸油值适宜、与涂料相容性好的二氧化硅消光剂。

1 实验部分

1.1 实验原料

硫酸(H_2SO_4), 分析纯, 广东汕头市陇西化工厂; 水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), 工业纯, 南京欧驰科技有限公司; 邻苯二甲酸二丁酯, 化学纯, 江苏丹阳市助剂化工厂; 去离子水; 分散剂。

收稿日期: 2011-07-10, 修回日期: 2011-09-13。

基金项目: 江苏省高等学校大学生实践创新训练计划项目, 编号: 10CX007、10CX008。

第一作者简介: 孔庆刚(1966-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料制备及性能表征。E-mail: gangq0172@163.com。

通信作者: 钱海燕(1969-), 女, 博士, 副教授, 从事粉体可控制备技术的研究。E-mail: qianhaiy@163.com。

1.2 主要仪器和设备

电子天平,BS423S 型; 电动搅拌机,025-2F 型; 超声波清洗器,KQ118 型; 数显恒温水浴锅,HH-2 型; 循环水式多用真空泵,SHB- A 型; 电热恒温鼓风干燥箱,HG101 型; 粒度分析仪,NSKC-1A 型,南京工业大学; 阿贝折射仪,WAY 型,上海卓爵仪器设备有限公司; 扫描电镜,JSM-5900 型,日本电子公司; X 射线衍射仪,Dmax/RB 型,日本理学公司; 比表面吸附孔隙仪,CHEMBET-3000 型,美国 Quantachrome 公司; 吸油值的测定方法、仪器和工具参照 GB10528—1989 进行。

1.3 实验流程

实验流程如图 1 所示。实验中,首先将浓硫酸、分散剂、水玻璃分别与去离子水按一定比例混合,配制相应的水溶液;在三口烧瓶中加入 100 mL 去离子水、1 mL 水玻璃溶液及 10 mL 分散剂溶液并搅拌均匀;然后将其置于加热到某一温度恒温水浴锅中,调节搅拌速度,在不同的加料时间内同时按比例滴加硫酸和水玻璃溶液,接着在 10 min 内滴加硫酸溶液达到要求的 pH 值,老化一段时间后取出产物进行过滤和洗涤,直至滤饼的 pH 值达到 4~5 左右,将滤饼刮出放于

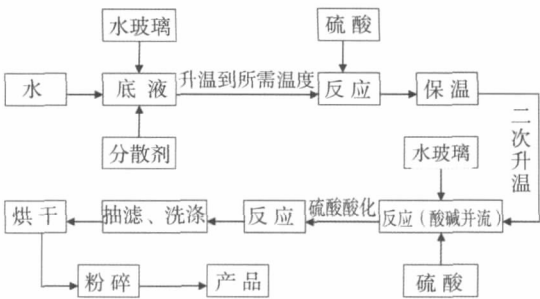


图 1 二氧化硅制备工艺流程图
Fig.1 Process flow chart of amorphous silica

培养皿内于烘箱中烘干至恒重,得到二氧化硅样品。

1.4 实验方法

影响液相沉淀法制备二氧化硅的因素很多,本研究选用正交表 $L_{16}(4^5)$,确定 5 因素、4 水平实验。5 个因素分别为反应温度(二次升温温度)、加料时间(酸碱并流时间)、保温时间、搅拌速度及酸化过程硫酸加入量。

2 结果与讨论

按正交设计的因素和水平(见表 1)进行实验,测定各实验条件下所得产品的吸油值及中位径。由极差 R 和 R 可知,各因素对产品吸油值影响的主次关系

表 1 $L_{16}(4^5)$ 正交实验设计及实验结果
Tab.1 $L_{16}(4^5)$ matrix and experimental results

实验序号	A 反应温度/℃	B 加料时间/min	C 保温时间/min	D 搅拌速度/(r·min ⁻¹)	E 硫酸酸化量/mL	吸油值/(mL·g ⁻¹)	中位径/μm
1	80	15	30	250	14	3.00	11.47
2	80	20	60	350	16	2.90	4.96
3	80	25	90	450	18	3.05	5.94
4	80	30	120	600	20	2.60	9.16
5	85	15	60	450	20	2.75	7.29
6	85	20	30	600	18	3.45	6.87
7	85	25	120	250	16	3.10	10.47
8	85	30	90	350	14	2.85	13.02
9	90	15	90	600	16	3.05	6.80
10	90	20	120	450	14	2.50	14.91
11	90	25	30	350	20	3.25	12.36
12	90	30	60	250	18	3.00	15.55
13	95	15	120	350	18	3.20	12.82
14	95	20	90	250	20	3.50	13.38
15	95	25	60	600	14	3.45	8.14
16	95	30	30	450	16	2.65	13.02
K_1	11.55	12.00	12.35	12.60	11.80		
K_2	12.15	12.35	12.10	12.20	11.70		
K_3	11.80	12.85	12.45	10.95	12.70		
K_4	12.80	11.10	11.40	12.55	12.10		
极差 R	125	175	105	165	100		
K_1	31.53	38.38	43.72	50.87	47.54		
K_2	37.65	40.12	35.94	43.16	35.25		
K_3	49.62	36.91	39.14	41.16	41.18		
K_4	47.36	50.75	47.36	30.97	42.19		
极差 R	18.09	13.84	11.42	19.90	12.29		

依次是加料时间、搅拌速度、反应温度、保温时间、硫酸酸化量,各因素对产品粒度影响的主次顺序依次为搅拌速度、反应温度、加料时间、硫酸酸化量、保温时间,结果见表 1。正交实验中最大吸油值和最小吸油值的差值(1 mL/g)与平均吸油值(3.02 mL/g)的比值为 0.33,最大和最小粒度的差值(10.59 μm)与平均中位径(10.39 μm)的比值为 1.02,说明各因素对平均粒度的影响要大于对吸油值的影响。

作为涂料消光剂的二氧化硅, 希望其吸油值在 3.0~3.2 mL/g、粒度在 5~10 μm 范围内,因此,经综合分析,确定最优工艺条件:反应温度为 85 $^{\circ}\text{C}$,加料时间为 25 min,保温时间为 60 min,搅拌速度为 600 r/min,硫酸酸化量为 18 mL。对该工艺条件进行验证,测得产品的吸油值为 3.05 mL/g,中位径为 5.70 μm ,可以很好地满足涂料用消光剂的要求。

2.1 合成二氧化硅的表征

测定合成产物中 SiO_2 含量,先将白炭黑灼烧后再采用氟硅酸钾法测定,干基 SiO_2 质量分数为 99.16%。

在最优工艺条件下重复实验,对所得产物进行 X 射线衍射(XRD)及扫描电镜(SEM)分析。图 2 为二氧化硅的 X 射线衍射谱图。由图可见,产品的衍射峰为一馒头峰,说明所制备的二氧化硅为无定形产物。图 3 为二氧化硅的扫描电镜图像(放大 60 000 倍)。从图

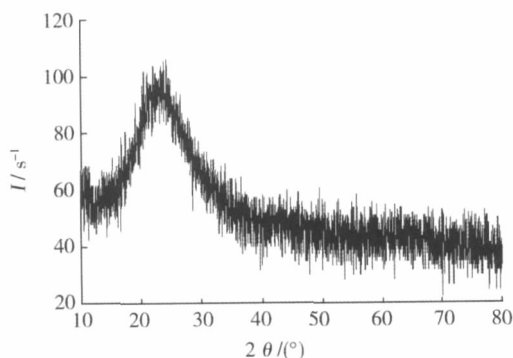


图 2 二氧化硅的 X 射线衍射谱图
Fig.2 XRD pattern of amorphous silica

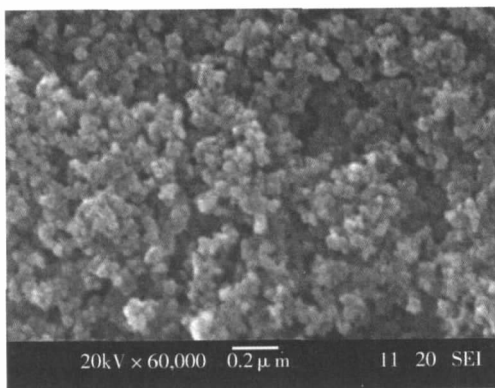


图 3 二氧化硅的扫描电镜图像
Fig.3 SEM image of amorphous silica

中可以看出,制备所得二氧化硅一次颗粒为球形,大小均匀,粒径约为 30 nm。

2.2 反应条件对二氧化硅产品性能的影响

在正交实验的基础上,探讨反应温度、加料时间、保温时间、搅拌速度和硫酸酸化量对二氧化硅中位径和吸油值的影响。

2.2.1 反应温度的影响

固定反应条件为加料时间为 25 min,保温时间为 60 min,搅拌速度为 600 r/min,硫酸酸化量为 18 mL,考察反应温度对二氧化硅吸油值和中位径的影响,实验结果如图 4 所示。由图可见,反应温度对产品粒径影响较大,随着反应温度的提高二氧化硅的粒径增大,温度在 90 $^{\circ}\text{C}$ 时,粒径达到最大值。同时反应温度对吸油值也有一定的影响,吸油值随着温度的升高不断增大。

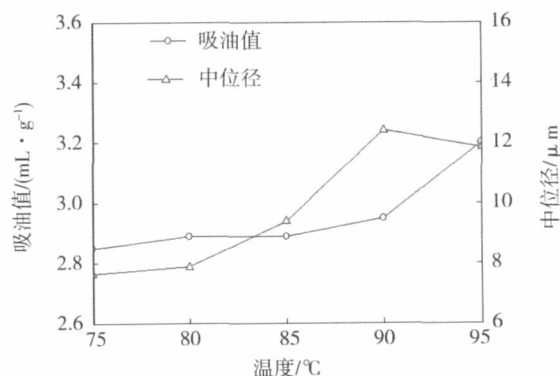


图 4 反应温度对产品吸油值及中位径的影响
Fig.4 Effect of temperature on median diameter and oil-absorbed value of silica

根据反应动力学理论,反应温度升高促使硅酸根离子和胶体粒子的布朗运动加剧,相应的碰撞频率增大,硅酸聚合的速率随之加快,沉淀生成时间缩短,所以容易得到粒径较大的颗粒^[8];反之,温度降低,颗粒表面亲合能降低,反应速率减缓,产物粒径变小。对于低温下形成的小粒径颗粒,其周围很快形成一层水化膜,该水化膜能抑制颗粒的聚集,因此得到的水合硅酸聚集体支链结构不够发达,产品的吸油值小。而较高的反应温度会使颗粒表面亲合能增大,颗粒倾向于二次聚集,所形成的水合硅酸聚集体支链结构多且发达,产品具有比较大的吸油值。

2.2.2 加料时间的影响

在反应温度为 85 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 60 min,搅拌速度为 600 r/min 和硫酸酸化量为 18 mL 的条件下,加料时间对合成二氧化硅的粒径和吸油值的影响如图 5 所示。可以看出,随着加料时间的延长,吸油值先增大后减小,粒径先减小后增大,在加料时间为 25 min 时,吸油值、中位径分别达到最大和最小值。

刚刚形成胶体时,由于稳定的双电层在胶体表面

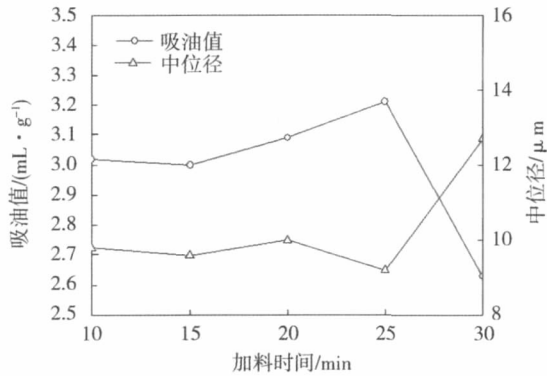


图5 加料时间对产品吸油值及中位径的影响
Fig.5 Effect of feed time on median diameter and oil-absorbed value of silica

尚未形成,较短的加料时间,生成的微小二氧化硅颗粒易于团聚,得到产物的粒径大。延长反应时间,使得体系中酸浓度降低,产物颗粒相互缩合的机会少,水分子在其周围形成水化膜,阻止其继续长大,因此产物的粒径较小。

2.2.3 搅拌速度的影响

搅拌速度可以改变物料的接触时间,从而影响形成颗粒的大小和结构。图6为反应温度为85℃,加料时间为25 min,保温时间为60 min和硫酸酸化量为18 mL的条件下,改变搅拌速度的实验结果。

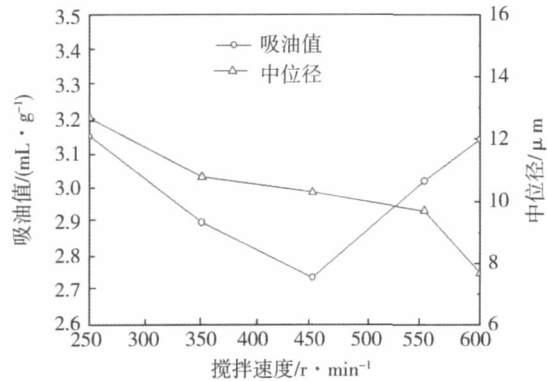


图6 搅拌速度对产品吸油值及中位径的影响
Fig.6 Effect of stirring speed on median diameter and oil-absorbed value of silica

搅拌器的转速对二氧化硅的粒径及吸油值都有较大的影响,随着搅拌速度的增大粒径不断减小,吸油值先减小后增大。当搅拌速度增大时,反应物料快速均匀混合,粒子数量增多,粒径减小。同时,搅拌速度对吸油值也有很大的影响,在反应过程中,一次粒子很快会聚集成二次颗粒,在聚集过程中随着搅拌速度的增大,会加剧粒子之间的运动速度,增大碰撞几率,同时增大了粒子之间的无序结合程度,使二氧化硅的空隙结构发达,从而导致吸油值增大。

2.2.4 保温时间及硫酸酸化量的影响

在反应温度、加料时间、搅拌速度取正交实验确

定的最优条件下,研究保温时间及硫酸酸化量的影响,结果如图7、8所示。随着保温时间的增加,吸油值减小,粒径先减小后增大,保温时间为60 min时粒径最小;随着硫酸酸化量的增大,吸油值先增大后减小,粒径先减小后增大且在硫酸酸化量为16 mL时粒径最小。保温时间及硫酸酸化量对粒径及吸油值的影响不是很大,所以在选择最佳实验条件时,从经济节能的角度考虑,在保证产品质量的前提下,选择最少的

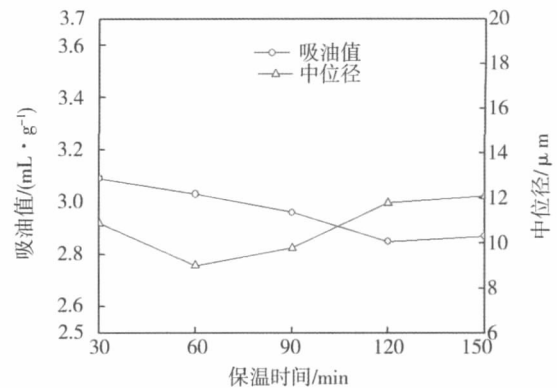


图7 保温时间对产品吸油值及中位径的影响
Fig.7 Effect of holding time on median diameter and oil-absorbed value of silica

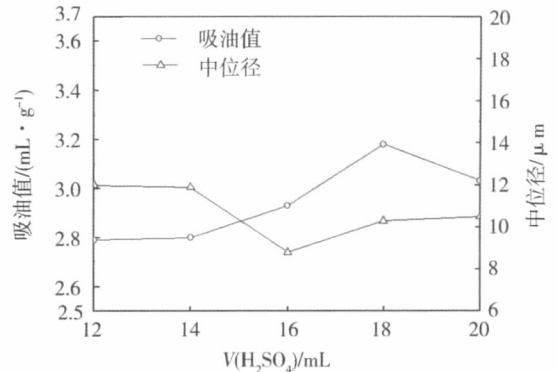


图8 硫酸酸化量对产品吸油值及中位径的影响
Fig.8 Effect of amount of sulfuric acid on median diameter and oil-absorbed value of silica

保温时间及最少的硫酸滴加量。

2.3 产品性能

消光剂消光效果除与中位径、吸油值有关外,还与产品的比表面积和孔容关系密切。实验测试了实验室制备经过粉碎的二氧化硅消光剂、与目前市面上常用的两种二氧化硅消光剂(一种为 Grace 公司生产的 C-906 型消光剂,另一种为国内某知名品牌消光剂)对照,结果如表2所示。可以看出,实验室制备二氧化硅消光剂与进口产品相比,粒径、吸油值、比表面积及孔容都非常接近,各项指标优于国内某知名品牌。

3 结论

在沉淀法制备二氧化硅消光剂的研究中,通过正

表 2 二氧化硅消光剂性能比较

Tab.2 Performance comparison of amorphous silica

二氧化硅 来源	d_{50} / μm	吸油值 / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容积 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	折光 系数
实验室制备	5.70	3.05	376.4	1.52	1.46
Grace 公司 C-906	5.32	3.03	350.2	1.79	1.46
国内某知名品牌	6.12	2.98	325.6	1.21	1.46

注: d_{50} 为粉体粒度分布中累积体积分数为 50% 时对应的粒径。

交实验可以得出各因素对产品吸油值影响的主次关系依次为加料时间、搅拌速度、反应温度、保温时间、硫酸酸化量, 各因素对产品粒度影响的主次因素依次为搅拌速度、反应温度、加料时间、硫酸酸化量、保温时间。获得涂料用二氧化硅的理想实验条件是: 反应温度为 85 ℃, 加料时间为 25 min, 保温时间为 60 min, 转速为 600 r/min, 硫酸酸化量为 18 mL。在该工艺条件下获得的二氧化硅为无定形, 分散均匀的纳米颗粒, 产品性能指标与进口产品相近。

参考文献 (References):

[1] DORCHEH S A, ABBASI M H. Silica aerogel, synthesis, properties

and characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1/2/3): 10-26

- [2] DEPLA Anouschka, CHRISTINE Kirschhock, JOHAN Martens. Sol-gel synthesis of micro- and mesoporous silica in strong mineral acid[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2010, 175: 801-804
- [3] PIJARM Nuchanaporn, ANGKHANA Jaroenworarluck, WEERAWAN Sunsaneeyametha, et al. Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions[J]. Powder Technology, 2010, 203(3): 462-468
- [4] DIETER Kerner, ADOLF Wagner, FELIX Schmidt, et al. Finely divided, precipitated silica with high structure, method of its preparation and use: US, 5123964[P]. 1991-05-16
- [5] CART wright, SIMON McKeown, IANP Stanier, et al. Silicas: US, 5637636[P]. 1995-06-15
- [6] DIETER Kerner, ADOLF Wagner, FELIX Schmidt, et al. Finely divided precipitated silicas with a high structure, process for their preparation and their use: EP, 0341383[P]. 1989-02-22
- [7] 陈正平. 白炭黑消光剂在溶剂型涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2004(2): 45-48
- [8] 赵柄国, 郭锴, 谢小平. 白炭黑制备工艺对比表面积和吸油值的影响[J]. 无机盐工业, 2006, 38(5): 23-26

(上接第 46 页)

- [2] 周晓东, 孙道兴, 李仓, 等. 有机氟聚合物的研究进展[J]. 有机氟工业, 2003(2): 24-29
- [3] BANKS R E, SMART B E, TATLOW J C. Characteristics of C-F systems in organofluorine chemistry: principles and commercial applications[M]. New York: Plenum Press, 1994: 57-88
- [4] 徐祖顺, 陈中华, 涂伟萍, 等. 含氟聚合物乳液的研制及应用[J]. 功能高分子学报, 2000, 13(2): 229-232
- [5] ASAKAWA A, UNOKI Masao, HIRONO Takao. Waterborne fluoropolymers for paint use [J]. J Fluorine Chem, 2000, 104: 47-51
- [6] 王猛, 施宪法, 王静芝. 水性含氟树脂涂料[J]. 有机氟工业, 2002(2): 3-7
- [7] 倪玉德. 含氟聚合物及含氟涂料 [J]. 现代涂料与涂装, 2000(5): 23-27
- [8] 夏正斌, 涂伟萍, 陈焕钦. 水性含氟聚合物涂料的制备及其应用[J]. 涂料工业, 2003, 33(3): 36-40
- [9] AMIRINEJAD M, MADAENI S S. Solvent-free nanocomposite

proton-conducting membranes composed of cesium salt of phosphotungstic acid doped PVDF-CTFE-PEO blend[J]. Ionics, 2010, 8(16): 681-687

- [10] 杨秦欢, 李正军, 张廷有. 阳离子型含氟聚丙烯酸酯无皂乳液聚合的研究[J]. 皮革科学与工程, 2009, 19(1): 5-8
- [11] 巩永忠, 温嘉琪, 王巧玲. 溶剂型 FEVE 氟碳树脂质量控制与品质提升[J]. 涂料工业, 2008(11): 54-58
- [12] 黄之祥. 倡导开发环保型氟树脂涂料[J]. 涂料工业, 2002(9): 34-36
- [13] 姜才兴, 周福根. FEVE 氟碳涂料质量及其特性探讨和应用[J]. 中国涂料, 2006, 47(03): 14-17
- [14] 巩永忠. 我国 FEVE 氟涂料近 10 年研发述评[J]. 上海涂料, 2009, 47(12): 35-38
- [15] 周福根, 聂通元. FEVE 溶剂型氟碳涂料耐酸碱碱性试验及其应用[J]. 中国涂料, 2004, 45(8): 24-26
- [16] 于翔, 孔红春, 孙兰波. 叔碳酸酯衍生物在涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2002(11): 38-41

(上接第 49 页)

- 含能材料[J]. 含能材料, 2006(4): 268-271
- [6] 池钰, 黄辉, 李金山, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX-SiO₂ 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 16-18
- [7] 陈人杰, 李国平, 孙杰, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX-AP-SiO₂ 复合含能材料[J]. 固体火箭推进技术, 2010, 33(6): 667-669
- [8] HRUBESH Lawrence. A shared award in aerogel process technology[J]. LLNL Science and Technology Review, 1995(11/12): 22-25
- [9] PARKER Ann. Nanoscale chemistry yields better explosives[J]. LLNL

Science and Technology Review, 2000(10): 19-21

- [10] TILLOTSON T M, HRUBESH L W, GASH A E, et al. Nano-structured energetic materials using sol-gel methods [J]. Journal of Non-crystal Solids, 2001, 285(2): 338-345
- [11] SIMPSON R L, LEE R S, TILLOTSON T M, et al. Sol-gel manufactured energetic materials: US, 6666935[P]. 2003-12-13
- [12] 张娟, 聂福德, 曾贵玉, 等. HMX-AP-SiO₂ 纳米复合含能材料的 sol-gel 法制备[J]. 火工品, 2008(3): 8-11