



不同偶联剂对白炭黑表面的改性及其表征

崔凌峰^a, 熊玉竹^{a,b}, 李 鑫^a, 戴 骏^a, 王兵辉^a, 吴胜学^a

(贵州大学 a.材料与冶金学院; b.贵州省材料结构与强度重点实验, 贵州 贵阳 550025)

摘要 采用 3 种硅烷偶联剂双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si69)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、乙基三甲氧基硅烷(11-100)对沉淀法白炭黑粉体进行有机湿法改性。借助傅里叶红外光谱、接触角仪、纳米粒度及 Zeta 电位仪、扫描电镜等检测手段对白炭黑改性前后的结构及性能进行表征, 研究考察 3 种不同偶联剂对沉淀法白炭黑的疏水性及分散性的影响。结果表明 3 种不同硅烷偶联剂都已成功接枝到白炭黑表面, 其中 Si69 改性的白炭黑剩余羟基数与未改性白炭黑表面羟基数的比值最小, 为 34.23%, 经偶联剂改性后的白炭黑, 团聚现象减弱, 粒径分布变窄, 分散性得到改善, 疏水性大小依次为 Si69-SiO₂>KH570-SiO₂>11-100-SiO₂; 综合对比 3 种偶联剂的改性效果, Si69 的改性效果最好。

关键词 白炭黑; 硅烷偶联剂; 表面改性; 疏水性; 分散性

中图分类号 TQ332 **文献标志码** A

文章编号 1008-5548(2016)06-0042-05

Different silane coupling agents on surface modification and characterization of silica

CUI Lingfeng^a, XIONG Yuzhu^{a,b}, LI Xin^a,
DAI Jun^a, WANG Binghui^a, WU Shengxue^a

(a. College of Materials and Metallurgy; b. Guizhou Key Laboratory for Mechanical Behavior and Microstructure of Materials, University of Guizhou, Guiyang 550025, China)

Abstract: Three different silane coupling agents bis [γ -(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (Si69), γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane (KH570), ethyltrimethoxysilane (11-100) were used to modify the precipitated silica powder by organic wet process. Then, the structure and property of silica of before and after modification were characterized by Fourier transform infrared

spectroscopic, contact angle instrument, nanoparticle size, Zeta potentiometer, and scanning electron microscopy. The effects of three different coupling agents on hydrophobicity and dispersion of precipitated silica were studied. The results show that three different silane coupling agents are grafted successfully onto the surface of silica, the content of remaining hydroxyl of silica modified by Si69 reaches the minimum 34.23%. After the silica modified by the coupling agents, the reunion phenomenon reduces, the size distribution becomes narrow, the dispersity obtains obvious improvement. The hydrophobicity is in turn Si69-SiO₂>KH570-SiO₂>11-100-SiO₂. Through the comparison of modification effect, the modification effect of Si69 is the best in all products in this test.

Keywords: precipitated silica; coupling agent; surface modification; hydrophobicity; decentrality

白炭黑是一种链枝状聚集体, 这种聚集体由粒子之间相互作用的化学结合构成, 粒子的化学成分主要是二氧化硅, 属于无定形态。白炭黑在工业中具有重要地位, 广泛应用于橡胶、塑料、医药、化妆品等行业中^[1-3]。由于白炭黑粒径小, 表面有大量的硅羟基, 极性较大, 易团聚, 与非极性聚合物相容性差, 难以在聚合物中分散均匀^[4-5]等自身表面特性的原因, 白炭黑的应用受到限制。为了解决白炭黑粒子的团聚现象, 通常会对白炭黑粒子进行表面有机化处理^[6-8]。白炭黑表面有机化处理就是利用一定的化学物质, 通过一定的工艺方法使白炭黑的表面羟基与化学物质发生反应, 消除或减少其表面活性硅醇基的量, 以达到改变白炭黑自身的物理化学特性为目的^[9-10]。采用硅烷偶联剂对白炭黑表面进行修饰, 可使白炭黑表面产生空间阻斥力, 从而减弱或屏蔽粒子的团聚现象。这种自身表面能的改变在实际应用中具有重要意义^[11-12]。

武江红等^[13]采用乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷原位改性纳米 SiO₂, 发现改性后的 SiO₂ 分散性得到改善, 疏水性增强, 亲油化度达到了 44.4%。Bertora 等^[14]将巯基硅烷(KH590)接枝到白炭黑表面, 通过反向气相色谱分析发现有 17% 改性剂接枝于白炭黑表面, 其表面性质明显由亲水性变为疏水性, 填料间相互作用力降低, 填料分散性得到改善。目前, 硅烷偶联剂改

收稿日期 2015-04-01, 修回日期 2016-10-27。

基金项目: 贵州省重大专项计划项目, 编号 2013-6016; 贵州省国际科技合作项目, 编号 2012-7009; 贵州大学研究生教育创新基地, 编号: CXJD[2014]08。

第一作者简介: 崔凌峰(1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为复合材料的结构与性能。E-mail: 932271187@qq.com。

通信作者简介: 熊玉竹(1969—), 女, 博士, 教授, 研究方向为复合材料的结构与性能。E-mail: yyyuu123@vip.com。

性白炭黑的研究很多,但对其改性后的表征方法及机理研究有限。鉴于此,本文中分别以 Si69、KH570、11-100 为改性剂,在常压下对白炭黑进行表面改性,并对改性前后白炭黑的表面特性,及其疏水性与分散性进行分析探讨。

1 实验

1.1 实验原料

无水乙醇,重庆川东化工有限公司;盐酸,深圳市天皓化工厂;氢氧化钠,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;氯化钠,成都金山化学试剂有限公司;冰乙酸,天津市富宇精细化工有限公司,以上试剂均为分析纯。硅烷偶联剂 Si69,东莞市常平昱信塑化经营部;硅烷偶联剂 KH570,东莞市常平昱信塑化经营部;硅烷偶联剂 11-100,美国道康宁有限公司;沉淀法白炭黑,型号 TS-180,常州市乐环化工有限公司。

1.2 疏水性白炭黑的制备

称取 0.5 g 硅烷偶联剂置于 100 mL 的烧杯中,加入 20 mL 无水乙醇(KH570 加入 20 mL 去离子水),超声处理 20 min,预乳化(水解)备用。将 5 g 白炭黑粉体在 100 °C 的真空干燥箱中干燥 6 h 后,与 100 mL 质量分数为 90 % 的醇水溶液混合超声振荡 45 min,再移入装有回流冷凝管、电动搅拌器的三口烧瓶中,机械搅拌,油浴加热到 80 °C,滴加冰乙酸调节 pH 值(11-100 与 KH570 调节至 6~7, Si69 调节至 4~5),调节完毕后待温度稳定到 85 °C 时,用恒压分液漏斗将预乳化好的硅烷偶联剂以每秒 2 滴的速度滴加到三口烧瓶中,滴完后反应 4 h,陈化 2 h,最后用无水乙醇洗涤多次,抽滤,放入到 90 °C 的真空干燥箱中干燥 10 h,制得疏水性白炭黑粉体。

1.3 分析与表征

采用美国赛默飞公司的 Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪表征白炭黑改性前后的红外结构,测量范围为 4 000~400 cm^{-1} ;采用德国克吕士 DSA25 标准型接触角测量仪测试改性前后白炭黑的接触角;采用英国马尔文公司的纳米粒度及 Zeta 电位仪 Zetasizer Nano ZS 对改性前后白炭黑粒子的粒径大小及粒径分布进行分析;采用日本 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜观察改性前后白炭黑的微观形貌;用邻苯二甲酸二丁酯测定白炭黑的吸油值(DBP 值),吸油值是指充满 1 g 白炭黑聚集体空隙所需要的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的体积(mL)。白炭黑表面剩余羟基数的测定^[15-16]:称取 0.4 g 白炭黑置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 15 mL 质量分数为 20 % 的 NaCl 溶液,超声搅拌均匀后,加入浓度为 0.1 mol/L 的 HCl(0.1 mol/L NaOH) 将混合溶液的 pH 调至 4,再缓

慢滴加浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液至混合溶液 pH 为 9,保持 20 s 不变。计算白炭黑表面剩余羟基数公式:

$$Z = \frac{CVN_A \times 10^{-3}}{MS}$$

式中, C 为 NaOH 的浓度, mol/L; V 为调整混合溶液 pH 值从 4 到 9 所用 NaOH 的体积, mL; N_A 为阿伏伽德罗常数, 6.02×10^{23} 个/mol; M 为白炭黑的质量, g; S 为白炭黑比表面积, $\mu\text{m}^2/\text{g}$ 。

2 结果与讨论

2.1 改性前后白炭黑的红外光谱分析

图 1 是不同硅烷偶联剂改性白炭黑的红外光谱图。图中 1 108、961、798、470 cm^{-1} 为白炭黑的特征吸收峰。1 108 cm^{-1} 为 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, 961 cm^{-1} 为白炭黑表面 Si—OH 的伸缩振动峰, 798、470 cm^{-1} 分别为 Si—O—Si 的对称伸缩振动峰以及弯曲振动峰, 3 425 cm^{-1} 的吸收峰由白炭黑表面吸附水所引起。对比未改性白炭黑的红外光谱, 经 KH570 改性后的白炭黑在 1 703 cm^{-1} 处出现了—CO 双键的特征吸收峰, 在 2 938 cm^{-1} 处出现了—CH₂—的伸缩振动峰, 表明 KH570 成功接枝到白炭黑上; 11-100 改性白炭黑的红外谱图中出现了—CH₂—的伸缩振动峰, 而 Si69 改性白炭黑的红外谱图在 2 919 cm^{-1} 处出现了新的特征峰, 为—CH₂—的对称伸缩振动峰。说明 11-100 与 Si69 都已接枝到了白炭黑上。

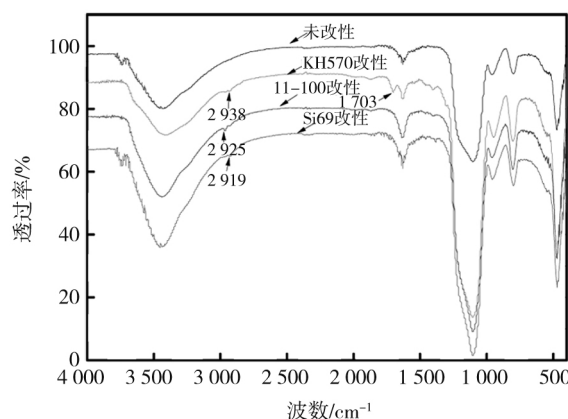


图1 改性前后白炭黑的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 1 Fourier transform infrared spectra of non-modified and modified SiO₂

2.2 改性前后白炭黑表面剩余羟基数比值

白炭黑表面剩余羟基数可作为白炭黑改性效果的一种量度。表 1 是白炭黑改性后剩余羟基数与未改性白炭黑表面羟基数的比值大小。由表可知 Si69 的剩余羟基数最少, 为 34.23 %, 改性效果最好, 之后依次是 KH570、11-100。白炭黑表面剩余羟基数的大小与白炭

黑表面特性密切相关,一般的改性白炭黑表面剩余羟基基数越少,其疏水性越好,与非极性聚合物基体的相容性就越好,在聚合物基体中的分散性就越强。

表 1 不同硅烷偶联剂改性前后白炭黑的剩余羟基基数比值

Tab. 1 Residual hydroxyl number ratio of silica modified by different silane coupling agent

试样	改性前后白炭黑表面剩余羟基基数比值/%
Si69-SiO ₂	34.23
KH570-SiO ₂	50.79
11-100-SiO ₂	61.60

2.3 偶联剂对白炭黑表面疏水性的影响

图 2 为白炭黑改性前后与水的接触角。图中显

示了滴下水滴 15 s 后白炭黑与水的接触角。a 代表未改性白炭黑,接触角为 13.6°; b 代表 Si69 改性的白炭黑,接触角为 101.2°; c 代表 11-100 改性的白炭黑,接触角为 58.8°; d 代表 KH570 改性的白炭黑,接触角为 79.3°。由于白炭黑表面有大量的亲水性 Si—OH,因此当未改性白炭黑与水液滴接触时,液滴立即被白炭黑吸收。Si69 改性白炭黑的有机成分大大增加,且乙氧基含量较高,使改性后白炭黑表面 Si—OH 数明显减少;KH570 改性的白炭黑其表面极性降低,且偶联剂另一端含有酯基具有一定的亲油性,大大提高了白炭黑的疏水性。从图中可看出,这 3 种硅烷偶联剂改性白炭黑后的疏水性大小依次为 Si69>KH570>11-100。这与滴定法测剩余羟基基数含量的结果相一致。

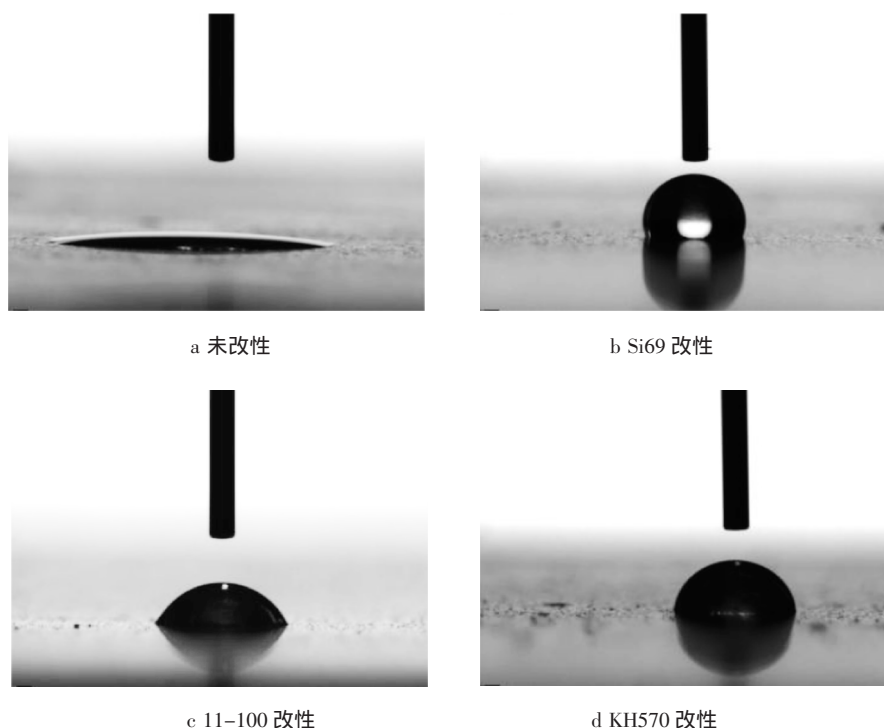


图 2 白炭黑改性前后与水的接触角

Fig. 2 Contact angle of silica particles before and after modification

2.4 偶联剂对白炭黑 DBP 值的影响

白炭黑的分散性与其自身的结构密切相关。DBP 值可用来描述白炭黑聚集体之间的空隙体积,是白炭黑聚集和附聚程度的一种量度。DBP 值越大,白炭黑的聚集程度就越弱。表 2 是白炭黑改性前后的 DBP 值。由表可知,经硅烷偶联剂改性过后的白炭黑,其吸油值明显增大,亲油性得到增加,说明白炭黑的聚集程度减弱,分散性得到改善。11-100 改性白炭黑的吸油值最小,是由其改性后剩余羟基基数含量较大、疏水性较弱而导致;而 KH570 改性白炭黑吸油值最大,可能是由偶联剂 KH570 上的酯基具有一定的亲油性而

导致。

表 2 白炭黑改性前后的 DBP 值

Tab. 2 DBP of silica modified by different silane coupling agents

试样	吸油值/(mL·g ⁻¹)
未改性白炭黑	2.05
11-100-SiO ₂	2.40
Si69-SiO ₂	2.85
KH570-SiO ₂	2.90

2.5 偶联剂对白炭黑粒径分布的影响

图3为白炭黑改性前后的粒径分布图。由图可知,未改性白炭黑的粒径分布出现3个峰,说明粒径分布不均匀,白炭黑出现了大量的二次团聚,总体的平均粒径为233 nm。

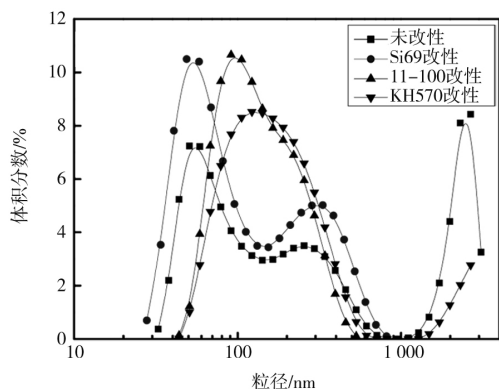


图3 白炭黑改性前后的粒径分布

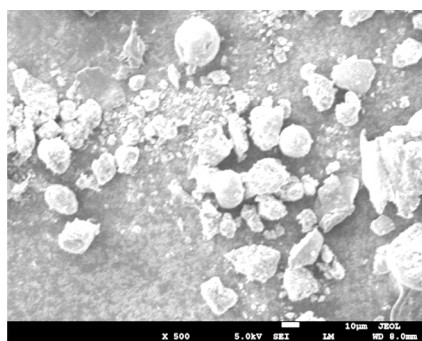
Fig. 3 Diameter of silica particles before and after modification

Si69改性后的白炭黑粒径分布相对于未改性白炭黑向左偏移,出现了2个峰,其总体平均粒径为167 nm;11-100改性后,白炭黑只出现一个峰,说明粒径分布较均匀,总体平均粒径为156 nm;经KH570改性得到的白炭黑总体平均粒径为175 nm。

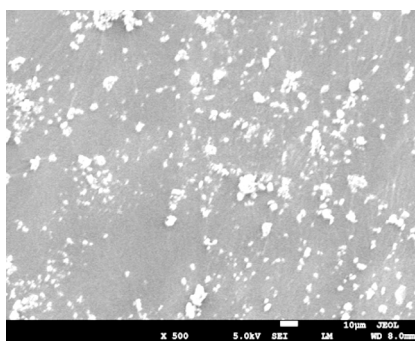
3种硅烷偶联剂改性的白炭黑平均粒径都有所减小,粒径分布变窄,且二次团聚的现象明显减弱,原因是偶联剂成功接枝到了白炭黑表面,表面硅羟基减少,改变了白炭黑表面性质,使白炭黑粒子与粒子之间的相互作用减弱,因此粒径变小。同时,KH570偶联剂上的极团有一定的极性,使得KH570改性的白炭黑表面空间位阻效应增大,导致粒子团聚困难。三者中11-100改性白炭黑的平均粒径最小,原因可能是偶联剂另一端的乙基链短,空间位阻效应较弱,导致粒径较小。

2.6 偶联剂对白炭黑分散性的影响

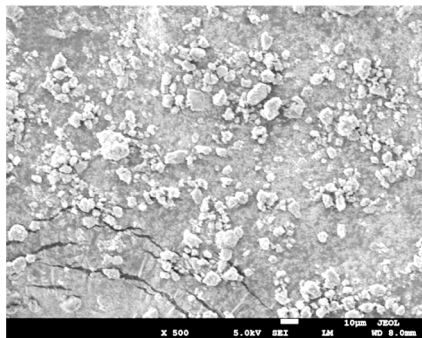
图4是白炭黑改性前后的扫描电镜图像。由图可知,未改性的白炭黑聚集体的颗粒较大,团聚现象严重,分散性较差。而经硅烷偶联剂表面有机处理后的白炭黑,其聚集体的粒径明显减小,分散性得以改善。其原因是改性后的白炭黑有机成分增加,表面极性减弱,粒子与粒子间的相互作用减小,团聚现象减弱,从而导致聚集体粒径变小,分散性得到明显提高。3种偶联剂改性的白炭黑中,11-100所改性的白炭黑分散性最差,团聚程度最高,而且其所改性白炭黑的剩余羟基数最多,疏水性最差,吸油值最小,在3种偶联剂中,改性效果最差,因此分散性最差,团聚程度最高。



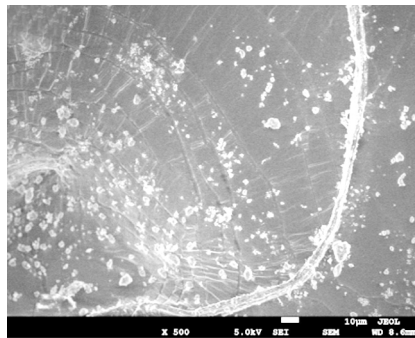
a 未改性



b Si69 改性



c 11-100 改性



d KH570 改性

图4 白炭黑改性前后的扫描电镜图像

Fig. 4 Scanning electron microscope images of silica particles before and after modification

(下转第79页)

- 中的应用[J]. 食品科学, 2013, 34(11):300–304.
- [5] 吴伯岳, 严秀平. 稀土发光材料在荧光成像中的应用[J]. 生物物理学报, 2011, 27(4):289–00.
- [6] XIE P B, ZHANG W P, YIN M, et al. Preparation of nanocrystalline $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Y}$) by combustion synthesis and photoluminescence [J]. Journal of Inorganic Materials, 1998, 13(1):53–58.
- [7] LI G G, LIANG Y J, ZHANG M F, et al. Size-tunable synthesis and luminescent properties of $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hexagonal nano-/microprisms[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16(29): 6670–6679.
- [8] VANETSEV A S, BUTKINA E P, BARANCHIKOV A E, et al. Microwave-assisted synthesis of spherically shaped monodisperse Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ powders[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 420(34):27–34.
- [9] MAJEED S, SHIVASHANKAR S A. Rapid, microwave-assisted synthesis of Gd_2O_3 and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanocrystals: characterization, magnetic, optical and biological studies[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 34(2):5585.
- [10] QIAN L W, ZAI J T, CHEN Z, et al. Control of the morphology and composition of yttrium fluoride via salt-assisted hydrothermal method [J]. Cryst Eng Comm, 2010, 12(1):199–206.
- [11] ATABAEY T S, PIAO Z H, WANG Y H, et al. Bifunctional $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ particle with enhanced visible upconversion luminescence [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 572(25):113–117.
- [12] 陈小泉, 古国榜. W/O 微乳液体系酸催化水解硅酸乙酯合成分散酸性超微二氧化硅[J]. 现代化工, 2002, 22(3):26–30.
- [13] 焦程敏, 卢文庆, 王鹏飞, 等. 纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的微乳液法合成及其光致发光性质[J]. 功能材料, 2004, 35(S1):319–321.
- [14] 李玲. 表面活性剂与纳米技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 68–278.
- [15] 于江波, 袁曦明, 陈敬中. 纳米发光材料的研究现状及进展[J]. 材料导报, 2001, 15(1):30–32.
- [16] WEI Z G, SUN L D, LIAO C S. Size dependence of luminescent properties for hexagonal $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ nanocrystals in the vacuum ultraviolet region[J]. J Appl Phys, 2003, 93(12):9783–9788.

(上接第 45 页)

3 结论

1) 3 种不同硅烷偶联剂都已成功接枝到白炭黑表面, 改性后的白炭黑表面剩余羟基数减少, 表面特性发生变化, 其亲水变弱, 疏水性增强。3 种硅烷偶联剂所改性的白炭黑疏水性大小依次为 $\text{Si69} > \text{KH570} > 11-100$ 。

2) 经偶联剂改性的白炭黑粒径变小, 粒径分布变窄, 团聚现象明显减弱, 分散性得到改善。综合比较 3 种偶联剂, Si69 所改性的白炭黑分散性最佳。

参考文献(References):

- [1] BRUHWILER D. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica [J]. Nanoscale, 2010, 2(6):887–892.
- [2] WEHMEIER A, STENZEL O, WU W, et al. Precipitated silicas as a reinforcing filler for elastomer mixtures: US 8 658 816 [P]. 2014–2–25.
- [3] 韩冰, 林三清, 温新兰, 等. 二氧化硅微球的两种氨基化改性方法研究[J]. 湛江师范学院学报, 2014, 35(3):63–66.
- [4] 王东波, 田言, 冯玉杰, 等. SiO_2 -g-PS 纳米微球的制备及其在增韧 PP 中的应用[J]. 化工学报, 2007, 58(12):3180–3184.
- [5] OSSENKAMP G C, KEMMITT T, JOHNSTON J H, et al. Toward functionalized surface through surface esterification of silical [J]. Langmuir, 2002, 18(15):5749–5754.
- [6] LI Y L, CHEN Z X, LI X X, et al. A new surface modification method to improve the dispersity of nano-silica in organic solvents[J]. Sol-Gel Science Technology, 2011, 58(1):290–295.
- [7] 宋丽贤, 宋英泽, 丁涌, 等. 粒径可控纳米白炭黑的制备[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(9):1950–1954.
- [8] 宋英泽, 宋丽贤, 卢忠远, 等. 超声辅助沉淀法制备疏水性纳米 SiO_2 [J]. 人工晶体学报, 2012, 41(2):474–478.
- [9] JESIONOWSKI T, ZURAWSKA J, KRYSZTA FKIEWICZ A, et al. Physicochemical and morphological properties of hydrated silicas precipitated following alkoxysilane surface modification[J]. Applied Surface Science, 2003, 205(1/2/3/4):212–224.
- [10] 郝书峰, 郑治祥, 范卫青, 等. 沉淀法白炭黑的表面改性及其性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(3):529–533.
- [11] 杨晓武, 李鑫, 陈洪伟, 等. KH570 改性纳米 SiO_2 及其在外墙涂料中的应用研究[J]. 陕西科技大学学报, 2016, 34(3):111–115.
- [12] 舒杨, 王继虎, 温绍国, 等. 壳聚糖改性二氧化硅 / 天然橡胶复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(2):145–149.
- [13] 武江红, 杜志平, 台秀梅, 等. 乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷原位改性纳米 SiO_2 的制备与表征[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(4): 5–9.
- [14] ALESSANDRO B, MAILA C, ENRICO M, et al. A new modifier for silica in reinforcing SBR elastomers for the tyre industry [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2011, 296(5): 455–464.
- [15] 王光芳, 于波, 孙德, 等. 气相法纳米白炭黑的表面疏水改性[J]. 橡胶工业, 2010, 57(11):664–667.
- [16] 赵鹏, 陈爱城, 戴勇, 等. 二氧化硅表面硅羟基含量的测定方法 [J]. 广州化工, 2016, 44(2):30–32.