

文章编号: 1673-3851 (2011) 04-0485-05

纳米 SiO₂ 分散乙醇介质过程中的解团聚行为

袁 艳, 张 睿, 戚栋明, 邵建中

(浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 将纳米 SiO₂ 粉体通过高速剪切、强力超声和 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)偶联改性等手段分散于乙醇介质中,通过粒径分析(DLS)和透射电镜(TEM)考察了乙醇中 SiO₂ 的分散状态,通过红外光谱(FTIR)和热重分析(TG)表征了 SiO₂ 颗粒表面的偶联情况。发现超声分散对 SiO₂ 聚集体具有较好的解软团聚作用,但这种解团聚效果会随放置时间的延长而逐渐失效。SiO₂ 颗粒表面偶联 2%~5% 的 MPS 后,可有效提高解软团聚效果的稳定性,相应的 SiO₂ 可在乙醇分散液中的亚微米级达到稳定均匀分散。

关键词: SiO₂; 偶联改性; 乙醇分散液; 分散性

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

0 引 言

粉体纳米 SiO₂ 制备方便、成本低,质量轻、稳定性好,利于贮藏和运输,但直接应用于涂料、塑料、橡胶、纺织品、化妆品等领域时通常会出现严重的聚集现象,不利于其功效的充分发挥和目标材料原有性能的保持^[1-3]。因此,需通过一定的方法将其预分散到特定介质中。但由于纳米 SiO₂ 粒子粒径小、比表面积大、亲水性强,因此在预分散前和预分散过程中仍然可能发生大规模的团聚现象。这些预分散介质中的聚集体按聚集力性质和结合强度的不同可分为硬团聚和软团聚两大类。其中的软团聚体主要由颗粒间的范德华力和氢键等强度较小的作用力产生,因而其结构较疏松,较易再次分散,是当前解团聚研究中关注所在^[4-5]。现有研究表明,超声波、机械力分散、表面改性等方法可在一定程度上提高水介质中纳米 SiO₂ 的分散性,但其解团聚后的分散稳定性仍然较差^[6-9]。

本研究将在前期工作^[5]和上述研究基础上,以市售纳米 SiO₂ 粉体为原料,通过超声分散技术和表面偶联改性技术的联合应用,来实现 SiO₂ 颗粒在乙醇介质中的较小尺寸分散,重点在于考察超声分散技术和偶联剂改性技术对乙醇介质中纳米 SiO₂ 软团聚体的解团聚效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

纳米 SiO₂, 初级粒子为 15 nm, 浙江弘晟材料科技股份有限公司提供; 偶联剂 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS), 美国 Acros Organics 公司; 无水乙醇、丙酮均为分析纯, 由华东医药公司提供。

1.2 纳米 SiO₂ 在乙醇中的分散

取一定量纳米 SiO₂ 粉末, 加入无水乙醇至固含量为 2%, 采用高速剪切搅拌以及在 JY92-II 型超声波细

收稿日期: 2010-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(50803058); 浙江省科研计划项目(2009C31089); 浙江省新苗人才计划项目; 浙江省自然科学基金项目(Y4100221)

作者简介: 袁 艳(1985-), 女, 浙江舟山人, 硕士研究生, 主要研究方向为新型纺织化学品开发。

通讯作者: 邵建中, 电子邮箱: jshao198@yahoo.com.cn

胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司,超声 10 s,间歇 5 s,最大功率 1 000 W)上进行超声处理 15 min,制得纳米 SiO₂ 的乙醇分散液。

1.3 偶联锚固改性纳米 SiO₂

在上述经充分超声处理的 SiO₂ 的乙醇分散液中加入一定量的 MPS,于 40℃下磁力搅拌反应 24 h 制得 MPS 改性纳米 SiO₂ 的乙醇分散液。其中,MPS 用量为 SiO₂ 的 0~20%。

1.4 表 征

通过马弗炉 600℃煅烧去除样品中的有机成分,采用重量法计算其中的 SiO₂ 含量;采用日本 HORIBA 公司 LB-550 型激光粒度仪(DLS)测量乙醇介质中纳米 SiO₂ 的表观粒径分布;通过丙酮抽提 48 h 去除分散液中未偶联 MPS 后再经真空干燥得到的白色粉末,采用美国 PE 公司 PYRIS-1 热重分析仪(升温速率 20℃/min,测量范围 100~700℃,氮气保护)分析上述品,计算 SiO₂ 粒子表面 MPS 的偶联率(相对于被偶联的 SiO₂ 量)及偶联效率(相对于加入的 MPS 量);采用 Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪测量 SiO₂、不同含量 MPS 改性 SiO₂ 抽提后剩余物的红外吸收光谱;采用 JSM-1200EX T20 型透射电镜(TEM)观察乙醇介质中偶联改性程度不同纳米 SiO₂ 的形态和分布情况。

2 结果与讨论

2.1 乙醇介质中纳米 SiO₂ 的分散状态

直接将粉体 SiO₂ 通过高速剪切方式分散于无水乙醇,得到一种乳白色的悬浊液,停止搅拌即可在容器底部观察到大量絮凝状的沉积物,且其规模会随着静置时间的延长而逐渐增大。对上述悬浊液进行透射电镜观察,其结果如图 1(a)所示。同时,为了便于比较,笔者将经 400 W 超声及经不同 MPS 含量处理 SiO₂ 的 TEM 示于图 1(b~d),将在下述讨论中具体分析。从图 1(a)可见,SiO₂ 粒子在乙醇介质中基本是以聚集体的形式存在。其中除部分为结构紧密厚实的硬团聚体外,大部分聚集体的结构相对疏松、内部空隙较多,因此应属于软团聚体范畴^[5,7]。从相应的粒径分布曲线(图 2(a))可见:该体系中微米级以上团聚体占绝大多数,且有部分聚集体尺寸已超出仪器测试范围。由此可见,直接通过剪切方式将粉体 SiO₂ 分散于有机介质中时,团聚现象会非常严重。

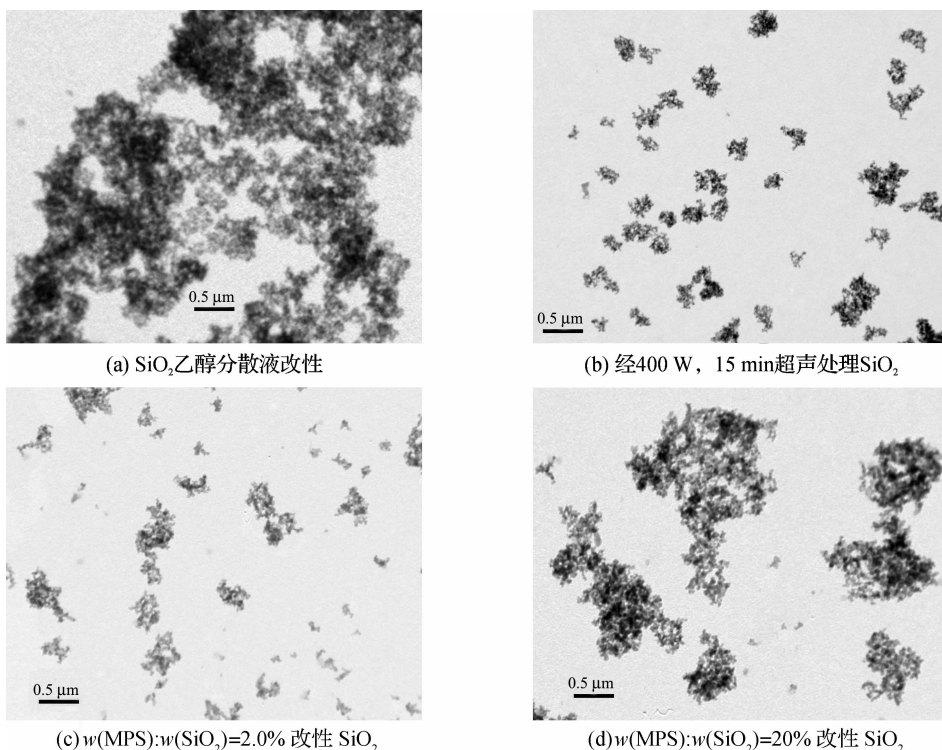


图1 SiO₂ (a)、经超声(b)及不同量 MPS 偶联改性后 SiO₂ 在乙醇介质中典型的 TEM 照片

为改善 SiO₂ 颗粒在介质中的分散性,对上述悬浊液进行超声分散处理^[5],不同处理条件下的粒径分布曲线如图 2 所示。比较图 2(a~e)可见:超声处理后,乙醇介质中明显出现大量亚微米级的颗粒,且其分布整体较宽。特别是在 400 W 功率下超声 15 min,其表观粒径下降为 50~1 826 nm,平均粒径降至 232.6 nm,其典型的 TEM 照片如图 1(b)所示。通过与图 1(a)的比较可发现:体系中 SiO₂ 聚集体尺寸明显变小,其大小基本与 DLS 测试结果相吻合。认为这是因为超声波所带来的强大空穴作用在体系的局部区域产生了高温高压,特别是在 SiO₂ 软团聚体内的空隙部位可产生强大的冲击力和微射流,从而使其中大部分的软团聚体发生了不同程度的解团聚^[10];同时,体系中还存在不可消除的硬团聚体及极少部分软团聚体,这导致了粒径分布的不均匀。另外,从图 2 还可发现,当功率增大到 800 W 时表观粒径分布峰中较大部分的肩峰已明显减弱,粒径峰基本满足正态分布,因此推测在此状态下体系中的绝大部分软团聚体都已达到了较好的解团聚效果。

但在进一步的静置实验中发现,这些已达到了一定程度解团聚效果的纳米 SiO₂ 粒子,随着静置时间的延长,容器底部仍会出现越来越明显的沉积现象。例如,对超声处理(400 W)后静置 24 h 的悬浊液进行粒径分析(图 2(f))发现,其粒径分布峰明显右移,平均粒径又回复到 1.2 μm 左右。由此说明超声作用下的解团聚是一种暂时性的或属于非稳态平衡,虽然超声场所带来的强大空穴作用可使软团聚体内的 SiO₂ 粒子得到比较充分的解离分散,但并不能从根本上改变其表面的本征性质,因而随着超声场的消失,平衡必定再次向团聚方面偏移,甚至有可能转变为更严重的硬团聚形式^[11]。因此,强力超声所带来的 SiO₂ 分散性,特别是其分散稳定性仍是很不理想的。

2.2 纳米 SiO₂ 表面的偶联改性

大量研究表明^[4,12-13],SiO₂ 颗粒表面硅烷偶联剂的有机化改性可明显改善其与有机介质的相容性,进而可有效提高其在有机介质中的分散性。因此实验将在超声分散基础上,对 SiO₂ 表面进行硅烷偶联改性。选用带有双键的硅烷偶联剂 MPS 来改性 SiO₂ 颗粒,目的在于显著提高 SiO₂ 分散性的同时,在其表面引入大量可参与单体聚合的反应性基团,以便于之后对其表面进行原位接枝改性^[14-15]。

实验中,将不同量 MPS 改性纳米 SiO₂ 的乙醇分散液真空干燥后用丙酮抽提 48 h,再经真空干燥 12 h 后得到白色粉末,分别对其进行红外和热重分析。红外分析谱图如图 3 所示。从图 3 中可知:与未改性 SiO₂ 相比,MPS 改性 SiO₂ 在 1 702 cm⁻¹附近出现了一个明显的特征峰,且峰高随 MPS 用量的增加而增强,文献[4]表明此峰归属于 MPS 分子中的 C=O 伸缩振动;而图中纯 MPS 曲线中的 C=O 伸缩振动峰出现在 1 721 cm⁻¹处,认为这种红移现象来源于 MPS 上羰基与 SiO₂ 表面硅羟基形成氢键的影响^[12,14]。进一步通过热重(TGA)分析发现,MPS 改性 SiO₂ 在 350~600℃这样一个较大温度范围内存在一个明显的失重区间,文献[13]表明此失重区间为 MPS 受热分解所致。上述结果均证明乙醇介质中的 SiO₂ 颗粒表面已较容易地偶联上了大量的 MPS 分子。

以红外曲线中 C=O 峰和热重曲线中失重峰的峰面积为依据,计算得到 MPS 加入量对 MPS 偶联量和偶联效率的影响,其结果如图 4 所示。由图 4 可见,随着 MPS 加入量的增大, SiO₂ 粒子表面偶联率随之逐渐增大;而偶联效率在 MPS 加入量小于 5.0%时基本在 90%以上,大于此值之后,随着加入量的增大,偶联效率显著下降,特别是在 MPS 加入量达到 20%时,已降低至 65%附近。说明在 MPS 加入量较少时,大部分的 MPS 可高效稳定地被偶联到 SiO₂ 颗粒表面,而随着 MPS 加入量的继续增多,先行偶联的 MPS 分子易产生空间位阻作用,从而干扰和抑制后续 MPS 在 SiO₂ 粒子表面进一步的偶联反应。综上分析证实通过调节 MPS 的加入量,易控制纳米 SiO₂ 表面 MPS 的偶联改性程度。

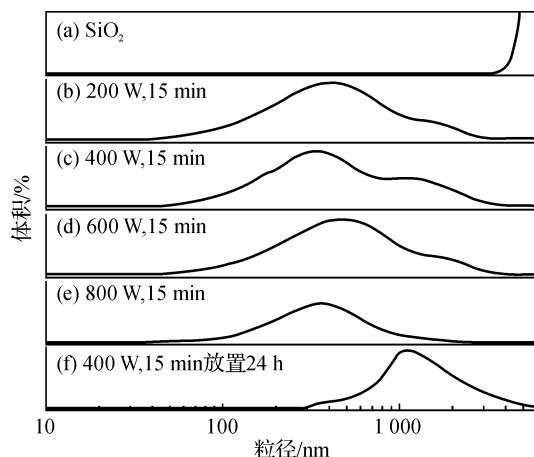


图 2 超声功率对 SiO₂ 粒径分布影响图

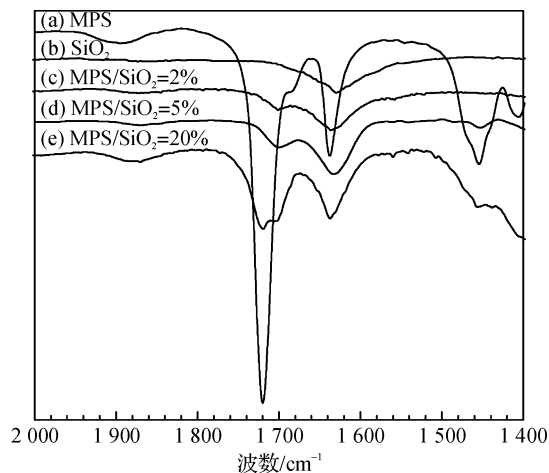


图3 MPS(a)、SiO₂(b)及MPS对改性SiO₂(c~e)的红外谱图

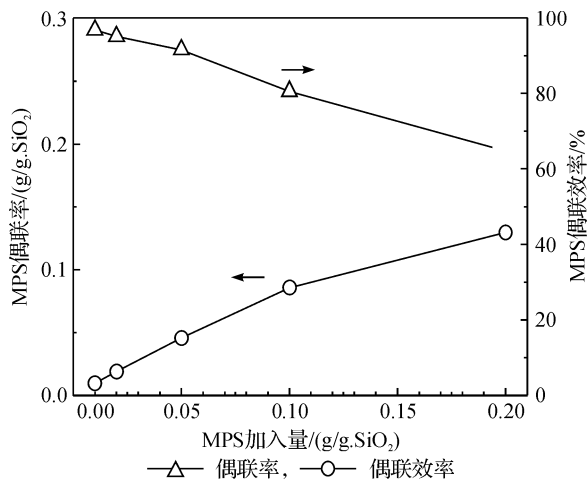


图4 纳米SiO₂表面MPS的加入量与偶联率及偶联效率的关系

2.3 偶联改性对乙醇介质中SiO₂解团聚效果的影响

通过TEM和DLS两种测试方法对上述乙醇介质中MPS改性程度不同SiO₂的分散状态和粒径分布进行了表征,其结果如图5、图1(c~d)所示。比较图5中曲线可见:随着偶联剂MPS加入量的增加,乙醇介质中SiO₂的表现粒径分布峰逐渐左移并变窄。当MPS用量为2.0%时, SiO₂表现粒径分布峰在50~2 268 nm范围内,平均粒径约为339 nm,与超声后结果基本吻合。由此认为,MPS对SiO₂颗粒表面的高效稳定偶联,可显著改善解软团聚后SiO₂颗粒表面与乙醇的相容性,进而可有效抵制解团聚后小粒径团聚体的再次聚集。即在此状态下偶联MPS可提高SiO₂解软团聚效果的稳定性。而随着MPS用量的进一步增加, SiO₂的表现粒径分布峰反而会略向右移,微米级粒子数增加,粒径分布变宽且不均匀。认为在MPS过量情况下,除部分MPS参与了偶联改性之外,大量MPS还可通过硅氧键的缩聚而形成低聚物,这低聚物可起到粘合剂的作用,从而把其周围的SiO₂颗粒粘附在一起构成较紧密的结合,反而会降低解团聚效果。上述观点同样可从不同MPS用量改性SiO₂的TEM照片(图1(c)~图1(d))得到印证。

在进一步的静置实验中发现,所有达到了一定程度解团聚效果的纳米SiO₂乙醇分散液不易随着静置时间的增长而发生明显改变。图5(f)为MPS用量2.0%时所制备改性SiO₂乙醇分散液经静置24 h后的表现粒径分布曲线。从中可见,静置24 h后,除微米级粒子少量增加外,粒径分布曲线基本没有发生明显的变化。由此说明:强力超声作用下达达到较好解软团聚效果的小粒径SiO₂聚集体,经进一步的MPS偶联改性可明显提高其在乙醇介质中的分散性和分散稳定性。

3 结论

本实验所用的粉体SiO₂纳米级颗粒极易团聚,且以现有的常规手段不易将其在乙醇介质中再次达到初级粒子水平的高度均匀稳定分散。通过强力超声和偶联改性两种分散手段的组合使用,可稳定地减少乃至消除其中的软团聚部分,进而可将其尺寸稳定地降低到准纳米级别。而纺织中所用的织物及其纤维都在微米级以上尺寸,因此上述准纳米级的SiO₂小聚集体在纺织品的功能化整理中仍有一定的应用价值。

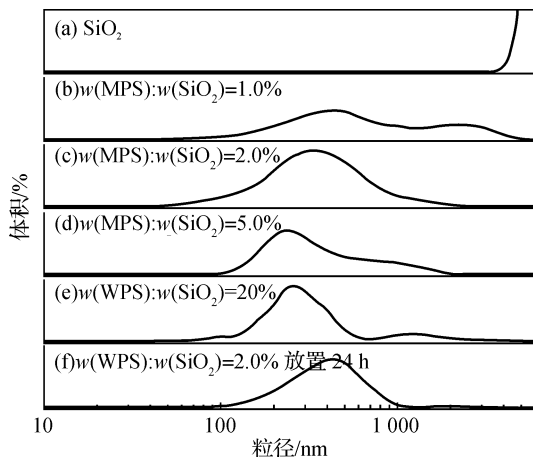


图5 经不同含量MPS改性SiO₂在乙醇中的粒径图

参考文献:

- [1] Bauer F, Glasel H J, Hartmann E, et al. Functionalized inorganic/organic nanocomposites as new basic raw materials for adhesives and sealants[J]. *Int J Adhesion & Adhesives*, 2004, 24: 519.
- [2] 林鹤鸣, 吕娜娜, 戚栋明, 等. PBA/TiO₂ 接枝复合整理剂及其整理棉织物的抗紫外线性能[J]. *纺织学报*, 2009, 30(4): 85-89.
- [3] 蒋利军, 符新, 李光, 等. 纳米二氧化硅复合材料的应用研究进展[J]. *热带农业科学*, 2007, 27(6): 64-67.
- [4] Zou H, Wu S S, Shen J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(9): 3892-3957.
- [5] 雷琳, 吕娜娜, 吴明华, 等. 水相介质中纳米 TiO₂ 粒子软团聚体的解团聚[J]. *化工学报*, 2009, 60(12): 3159-3164.
- [6] Nalwa H S. *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*[M]. California: American Scientific Publishers, 2003: 113-150.
- [7] Mackay M E, Tuteja A, Duxbury P M, et al. General strategies for nanoparticle dispersion[J]. *Science*, 2006, 311: 1740-1743.
- [8] Sergey L, Sarat K S, Avraam I, et al. Ultrasound aided extrusion process for preparation of polyolefin-clay nanocomposites[J]. *Institute of Polymer Engineering*, 2008, 48(8): 1584-1591.
- [9] Katsikis N, Zahradnik F, Helmschrott A, et al. Thermal stability of poly(methyl methacrylate)/silica nano- and micro-composites as investigated by dynamic-mechanical experiments[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 11(92): 1966-1976.
- [10] Kerner D, Meyer J. Surface-modified pyrogenic titanium dioxide, used in cosmetics eg sun-protection agents, is treated with ammonium-functional silane[P]. DE: 19929845, 2001-09-13.
- [11] 吴明华, 吕娜娜, 雷琳, 等. 纳米 TiO₂ 粒子静电吸附引发剂及其原位锚固丙烯酸丁酯聚合[J]. *高分子学报*, 2009(5): 445-450.
- [12] Cai A Y, Zhang S L, Zhu A P, et al. Synthesis and properties of polystyrene-g-mSiO₂ filled polypropylene nanocomposites[J]. *Polym Composite*, 2009, 31(5): 807-815.
- [13] Teofil J, Andrzej K. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 172: 18-32.
- [14] 戚栋明, 包永忠, 黄志明, 等. 甲基丙烯酸甲酯/纳米 SiO₂ 粒子分散液的细乳化和细乳液聚合[J]. *高分子学报*, 2006(6): 774-778.
- [15] 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.

Deaggregation Behavior in the Dispersion Process of Silica Soft Aggregation into Ethanol Media

YUAN Yan, ZHANG Rui, QI Dong-ming, SHAO Jian-zhong

(Engineering Research Center of Eco-Dyeing & Finishing of Textiles

(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Nanosilica powder is dispersed into ethanol media via high-speed shear mixing, ultrasonic dispersion and the coupling modification of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS). The effects of different dispersion technologies on the dispersion of silica particles in ethanol media are systematically investigated by DLS, TEM, FTIR and TG. It is found that the deaggregation effect of ultrasonic dispersion on the silica soft aggregation was obvious but temporary. While the surface of silica particles is coupling modified by 2wt% ~ 5wt% MPS, the deaggregation effect with high efficiency and stability can be achieved. In this condition, the MPS modified silica particles can be stably dispersed in ethanol media on submicron size level.

Key words: silica particle; coupling modification; ethanol dispersion; dispersion

(责任编辑: 许惠儿)