

硅溶胶表面的烯键修饰研究

崔青青 林德海 孔令涛 吴官正 陈清松 李晓燕 赖寿莲 丁富传

(福建师范大学材料科学与工程学院,福建省高分子材料重点实验室,
福建师范大学泉港石化研究所,福州 350007)

摘 要 以醋酸为催化剂,乙醇为分散剂,先将偶联剂 KH-570 经溶胶-凝胶过程,生成表面带烯键的硅溶胶,再将其与工业化生产的常见硅溶胶共混,经过两种硅溶胶的交换、陈化等过程,使得工业化生产的常见硅溶胶的表面带上烯键,实现对工业化硅溶胶表面的烯键修饰。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和热重分析(TGA)等表征手段对修饰改性前后的硅溶胶样品进行了表征。结果表明:硅烷偶联剂 KH-570 的不饱和烯键成功接枝到纳米硅溶胶的表面。

关键词 硅溶胶,硅烷偶联剂 KH-570,烯键修饰

Ethylenical modification of silica sol surface

Cui Qingqing Lin Dehai Kong Lingtao Wu Guanzheng Chen Qingsong
Li Xiaoyan Lai Shoulian Ding Fuchuan

(College of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University,
Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, Fuzhou 350007)

Abstract The silica sol with unsaturated double bond on the surface has been successfully prepared by sol-gel process of KH570 with acetate and water as catalyst and dispersant respectively. And the prepared silica sol was used to modify the industrialized silica sol by the exchange and aging process. Modified silica sol and unmodified silica sol were characterized by SEM, FT-IR and TGA. The results showed that unsaturated double bond of KH570 was successfully grafted to the surface of silica sol.

Key words silica sol, KH-570, ethylenical modification

硅溶胶是 SiO_2 微粒在水中均匀分散形成的胶体溶液,为无臭、无毒性的淡青色透明溶液,分子式可表示为 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[1]。硅溶胶粒子内部为硅氧烷键($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$),而粒子表面拥有大量的羟基同时结合了溶液中的部分游离羟基^[2]。硅溶胶胶团为纳米级,直径一般为 $10 \sim 100\text{nm}$,因而具有较大的比表面积和吸附能力^[3]。此外,它还具有高温应用、抗氧化性和分散性好等特点^[4]。其用途十分广泛,被广泛应用于纤维、橡胶、织物、涂料、地板蜡和耐火涂料等行业中,也被应用于水处理、化学机械抛光和矿物浮选等一般工艺中^[5],尤其是无机高分子建筑材料的兴起,为硅溶胶的大量应用开辟了市场^[6]。

硅溶胶微粒表面存在不饱和的残键及各种各样的羟基基团,因而其表面呈现较强的亲水性、强极性,基团之间容易吸水相互联结成立体网状结构,而且这种立体网状结构分子间的作用力很强^[7],所以硅溶胶中的纳米 SiO_2 微粒易于发生团聚,也不利于在有机溶剂中分散,无法体现出其特有的纳米性质。为了使细小颗粒不容易集合在一起,改善与基体间的相互容纳,发挥其纳米效应,必须对纳米粒子进行表面修饰^[8]。

表面修饰就是用某种化学物质与硅溶胶中的纳米 SiO_2 颗粒表面的羟基发生反应以此来屏蔽或者减少表面羟基的数量,使微粒表面由原来的极易与水相容变为具有疏水性,以提高与聚合物的相容

基金项目:福建省科技厅引导性项目(2016H0012);福建省教育厅产学研项目(JA15101);福州市区域科技重大项目(2015QC0043);福建师范大学泉港石化研究院探索性项目(2015YJY02)

作者简介:崔青青(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米复合材料。

性^[9-10]。修饰主要有两种方法:一种是用表面接枝或者乳液聚合的方式使用聚合物对其粒子进行表面包覆来达到修饰的目的,由于聚合物长链的包覆及疏水性,修饰后的硅溶胶团聚程度明显降低了,而与聚合物基体的相容性明显增强,但是该方法工艺较复杂、成本较高^[11]。另一种是用醋酸、乙醇和硅烷偶联剂 KH-570 等有机低分子的物质对硅溶胶进行表面接枝修饰。在乙醇、去离子水为介质的酸性环境下,使硅烷偶联剂 KH-570 接枝包覆住硅溶胶中的纳米 SiO_2 粒子,此方法操作简单、成本低,所以这种修饰改性的方法在工业中普遍使用^[12-13]。

本实验采取第二种修饰方法,以乙醇与去离子水为混合溶剂,在酸性条件下,采用硅烷偶联剂 KH-570 对硅溶胶进行表面修饰,制备了表面烯键修饰的硅溶胶,并对样品进行表征。相对于以往的修饰改性方法,本工作先使 KH-570 充分水解,生成带烯键的硅溶胶,之后再与工业化硅溶胶反应生成相溶的硅溶胶,这样可以同时提高 KH-570 的转化率与接枝率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅烷偶联剂(KH-570,工业级),国药集团化学试剂有限公司;酸性硅溶胶(液相 SiO_2 25%,粒径 10nm,工业级),山东百特新材料有限公司;乙酸、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

雷磁精密 pH 计(PHS-3C 型),巩义市予华仪器有限责任公司;傅里叶红外-热重分析联用仪(FT-IR/TGA, NICOLET 5700 FT-IR mettler TGA/SDTA851 型),美国 FEI 公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, NOVA NANOSEM 230 型),日本电子公司;超声波清洗器(KQ-250B 型),昆山市超声仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9030A 型),上海精宏实验设备有限公司。

1.2 硅溶胶的表面烯键修饰

首选,在常温下,将一定量 KH-570 加入到醇与水的混合物溶剂中,搅拌,用稀醋酸调节体系的 pH 为 4 左右,继续搅拌 1h 使其充分水解。然后,取一定量硅溶胶于三口烧瓶中,先超声分散 20min,其后逐滴加入到 KH-570 水解后的产物中,滴完后调节反应温度为 70°C ,继续搅拌反应 4h,从而制得表面

烯键修饰的纳米硅溶胶。

1.3 测试与表征

FT-IR:将改性后的硅溶胶放入高速冷冻离心机中,以 4000r/min 的速度离心 30min 左右,分离出经修饰改性的硅溶胶,并用乙醇分散,再离心分离,如此重复 3 次,洗去改性硅溶胶中未参与修饰反应的 KH-570,再将样品置于鼓风干燥箱中, 80°C 干燥 6h,再经 80°C 真空干燥 5h,采用溴化钾压片法制样,对样品进行红外表征,测波范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

SEM:取少量干燥后的粉末撒于导电胶表面,采用 SEM 观察改性前后硅溶胶中纳米 SiO_2 的颗粒大小、形态。

TGA:采用 TGA 对样品的热稳定性进行分析。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

FT-IR 可以根据光谱吸收峰的位置和形状来推断未知物的结构,依照特征吸收峰的强度来测定混合物中各组分的含量。图 1 为改性前后硅溶胶的 FT-IR 谱图。由图可知,未修饰改性硅溶胶中的纳米 SiO_2 在 471 、 804 、 1100 、 1636 和 6430cm^{-1} 处存在特征吸收峰, 1100 和 804cm^{-1} 处是硅溶胶中纳米 SiO_2 表面 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1636cm^{-1} 处是 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰, 3430cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 基的伸缩振动吸收峰和 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰,它可归因于硅溶胶中纳米 SiO_2 微粒表面的羟基和吸附水的存在。而修饰改性之后,硅溶胶在 1720cm^{-1} 处均出现了新的吸收峰,此为 KH-570 中 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩振动吸收峰。由此表明,修饰改性后的产物表面存在烯键,而这个烯键是 KH-570 所带有的,其水解之后的产物与硅溶胶中纳米 SiO_2 颗粒表面的羟基($-\text{OH}$)发生脱水缩合,所以修饰

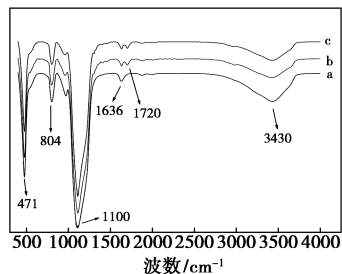


图 1 改性前后硅溶胶的 FT-IR 谱图

(a:未加改性剂;b:加 0.25g 改性剂;c:加 0.5g 改性剂)

改性后的产物表面存在着烯键。由上分析可以推断,硅溶胶与 KH-570 发生了化学接枝反应。

2.2 SEM 分析

改性前后溶胶的 SEM 图片如图 2 所示。由图 2(a)可知,未修饰改性的硅溶胶生成大体积的团聚颗粒。由图 2(b)—(c)可以看出,修饰改性后的硅溶胶与未修饰改性的硅溶胶相比,其分散性得到明显改善,硅溶胶中纳米 SiO_2 颗粒的直径大概在 20~30nm 之间。这是因为 KH-570 的水解产物与硅溶胶微粒表面的羟基发生化学或物理作用而使纳米颗粒表面被修饰,使得表面的羟基大量减少或被屏蔽,从而使改性后的硅溶胶具有较好的分散性,有效改善了细小粘粒集合在一起的团聚现象。

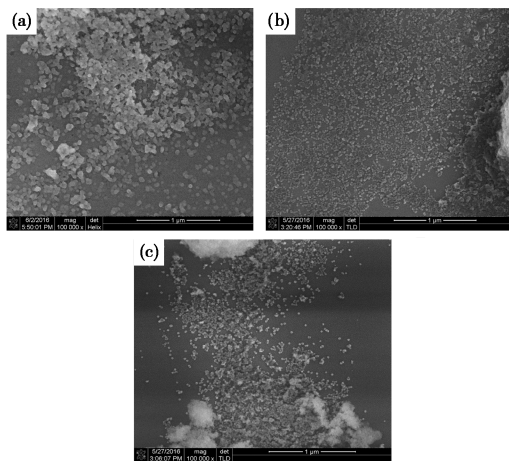


图 2 改性前后硅溶胶的 SEM 图

(a:未加改性剂;b:加 0.25g 改性剂;c:加 0.5g 改性剂)

2.3 TGA 分析

改性前后溶胶的 TGA 曲线如图 3 所示。由图可知,3 种样品随着温度的升高均有不同程度的失重。未改性硅溶胶的总失重为 1.9%;加 0.25g 改性剂样品的总失重为 5.1%,接枝率为 3.2%;加 0.5g 改性剂样品的总失重为 8.6%,接枝率为 6.7%。在 80~150℃ 范围内,3 个样品的质量都减少,这是由于硅溶胶中纳米 SiO_2 表面吸附水分的蒸发所导致的。在 300~600℃ 范围内,改性后的曲线始终在未改性曲线之下,这是因为硅溶胶中的纳米 SiO_2 改性后接枝在其表面的有机成分在高温下受热分解使其质量减少,随着温度的逐渐升高,表面改性剂和硅溶胶中微粒之间的化学键断裂,即改性剂已经成功接枝到硅溶胶中纳米 SiO_2 的表面。

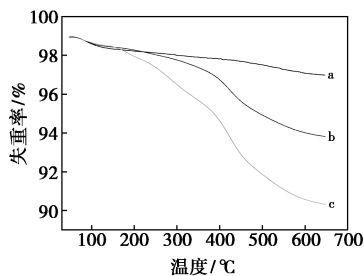


图 3 改性硅溶胶的 TGA 曲线图

(a:未加改性剂;b:加 0.25g 改性剂;c:加 0.5g 改性剂)

3 结论

采用 KH-570 预水解再与硅溶胶再结合的方式,将可反应的烯键接枝到纳米硅溶胶的表面,实现对纳米 SiO_2 表面的修饰。

参考文献

- [1] 马纯超,郑典模.硅溶胶的制备与应用[J].山东化工,2008,37(5):26-29.
- [2] 马纯超.硅溶胶的制备新工艺研究[D].南昌:南昌大学,2008.
- [3] 段晓娜,孙羊羊,张海红,等.硅溶胶的研究进展及应用[J].硅酸盐通报,2014,33(4):836-840.
- [4] 田立朋,孙道兴,王力.硅溶胶的制备及其在涂料中的应用[J].上海涂料,2006,44(11):23-25.
- [5] 殷馨,戴媛静.硅溶胶的性质、制法及应用[J].化学推进剂与高分子材料,2005,3(6):35-40.
- [6] 田华,陈连喜,刘全文.硅溶胶的性质、制备和应用[J].国外建材科技,2007,28(2):8-11.
- [7] 王自新,赵冰.硅溶胶制备与应用[J].化学推进剂与高分子材料,2003,1(5):34-39.
- [8] 黄月文,刘伟区,任昕.水性纳米硅溶胶的表面改性及其应用研究[J].广州化学,2009,34(1):14-21.
- [9] 段辉.掺杂氟化聚合物/硅溶胶超疏水复合涂层的制备及性能研究[D].武汉:武汉科技大学,2006.
- [10] 蒲泽佳,侯建硕,陈迎春,等.涤纶织物的有机硅改性硅溶胶超疏水整理[J].印染,2015,41(20):1-4.
- [11] 李洁,陈连喜,张中明,等.硅溶胶的表面改性及应用研究进展[J].建材世界,2012,33(3):1-4.
- [12] 叶雨佐,李红强,卢俊杰,等.KH-570 改性硅溶胶的制备及反应稳定性研究[J].有机硅材料,2011,25(3):153-156.
- [13] 吴丹华,于杰,秦舒浩,等.表面改性纳米硅溶胶的制备与表征[J].现代化工,2012,32(7):70-73.

收稿日期:2017-09-18

修稿日期:2017-07-31