

研究简报

辛醇改性纳米二氧化硅表面的研究

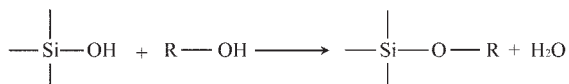
钱晓静 刘孝恒 陆路德 陈文杰 汪 信*

(南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

关键词: 纳米 SiO₂ 常规回流 微波照射 表面改性
分类号: O613.72 O613.3

纳米粒子由于粒径小, 所以具有很高的比表面积, 表面原子处于高度活化状态, 使得表面能很高, 粒子易于团聚, 填充未经表面处理的纳米粒子, 不但起不到特殊作用, 反而会成为复合材料的力学弱点。所以对纳米粒子进行表面改性, 提高分散性, 增加纳米粒子与聚合物间的界面结合力。

用醇类对许多粉体进行酯化反应是常用的表面改性方法。金属氧化物与醇的反应是酯化反应^[1]。酯化反应修饰法对于表面为弱酸性和中性的纳米粒子最为有效, 例如 SiO₂ 等。醇的羟基与 SiO₂ 的表面羟基发生反应脱掉一分子水, 达到表面接枝的目的。方程式为:



这样 R 基团接枝到 SiO₂ 的表面, 由于 R 基团是亲油性的, 从而增加了极性的 SiO₂ 纳米粒子与有机物的润湿性。为了推动反应正向进行, 关键在于及时将产生的水份引出反应体系。

目前国内外用醇对纳米粒子进行表面改性主要采用常规回流法和高压反应釜法^[2]。由于微波照射具有对物质高效、均匀的加热作用, 同时还具有电磁场对反应分子间行为的直接作用而引起的所谓“非热效应”, 所以本实验采用微波照射法用正辛醇对 SiO₂ 纳米微粒进行表面酯化反应并与常规回流法进行比较。关于该方面的研究报道国内外较少。

1 实验部分

1.1 实验原料

纳米 SiO₂: (10~20 nm), 南京海泰纳米有限公司, 对甲苯磺酸为分析纯, 正辛醇、无水乙醇、环己烷均为化学纯。

1.2 实验方法

1.2.1 常规回流法

取 60 mL 辛醇与 10.0 g SiO₂ 反应, 加入 0.4 g 对甲苯磺酸作为催化剂。磁力搅拌, 加热反应物保持回流状态, 反应产生的水分通过油水分离器带出, 反应 4h。产物用乙醇离心洗涤 3~4 次, 洗去残余的醇。产物真空干燥至恒重, 即得改性 SiO₂。

1.2.2 微波照射法

取 10.0 g SiO₂, 加入 60 mL 辛醇, 0.4 g 对甲苯磺酸作为催化剂, 置于微波炉(实验室自己改装)中照射加热, 反应 4 h。其后处理同上, 即得改性 SiO₂。

1.3 表面改性的效果评定

1.3.1 接触角

首先在油压机上, 20 MPa 下将粉末样品压制 2 min 后, 得到的压片在(承德试验机厂 JY-82 型)接触角测定仪上测其对水的接触角。

1.3.2 粘度

分别配置质量分数为 10% 的未改性 SiO₂、常规回流法改性 SiO₂ 和微波照射法改性 SiO₂ 的液体石蜡悬浊液, 25 °C 下用 (上海同济大学机电厂 NJY-79 型) 旋转粘度计测其粘度。

收稿日期: 2003-08-22。收修改稿日期: 2003-12-10。

江苏省高新技术项目(No.BG2002015)资助。

* 通讯联系人。E-mail: wangx@mail.njust.edu.cn

第一作者: 钱晓静, 女, 25 岁, 硕士研究生, 研究方向: 纳米粒子的表面改性和高聚物纳米复合材料的制备与表征。

1.3.3 沉降实验

本实验中分别取未改性 SiO_2 、常规回流法改性 SiO_2 和微波照射法改性 SiO_2 各 0.1 g 置于洁净干燥的试管中,分别注入 10 mL 蒸馏水,振荡,置于超声分散仪中 30 min,取出,观察其沉降现象。为了进一步表征改性 SiO_2 的亲油疏水性,实验采用了环己烷作为溶剂来进行沉降实验。分别取常规回流法改性 SiO_2 和微波照射法改性 SiO_2 各 0.1 g 置于洁净干燥的试管中,分别注入 5 mL 环己烷,振荡,置于超声分散仪中 30 min,取出,观察其沉降现象。

1.3.4 FT-IR 表征

分别取干燥好的未改性 SiO_2 和改性 SiO_2 在 Bruker 公司的 V-22 型光谱仪上做 FT-IR 分析, KBr 压片。

1.3.5 DTA 表征

通过 Shimadzu DTA-50 热分析仪来测定样品的热稳定性。 N_2 条件,流速为 $20.00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。升温速率为 $20.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。温度范围为 $25 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.6 TGA 表征

通过 Shimadzu TGA-50 热分析仪来测定样品的热稳定性。 N_2 条件,流速为 $20.00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。升温速率为 $20.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。温度范围为 $25 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.7 XPS 表征

通过 PHI-300 型 X 光电子能谱分析仪(XPS)来测定样品。

2 结果与讨论

2.1 接触角

一种液体能否润湿某种固体,主要考察此液体在固体的表面上处于平衡状态时接触角 θ 的大小^[3]。一般 $\theta < 90^\circ$, 固体表面可以被润湿,且 θ 越小,润湿性越好;接触角 $\theta > 90^\circ$, 则不被润湿。

未改性 SiO_2 的压片极易吸水;水滴在常规回流法改性 SiO_2 和微波照射法改性 SiO_2 的压片上非常稳定,不渗水,接触角分别为 $116^\circ 33'$, $128^\circ 30'$ 。说明 SiO_2 的表面由亲水疏油性变成亲油疏水性,且微波照射法改性的效果比常规回流法改性的效果好。

2.2 粘度

在相同条件下,测定改性样品的粘度,若此液体对改性样品有较好的润湿性,则悬浮液的粘度降低^[3]。

纯液体石蜡的粘度为 $18.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 而质量分数

为 10 % 的未改性 SiO_2 、常规回流法改性 SiO_2 和微波照射法改性 SiO_2 的液体石蜡悬浊液的粘度分别为 $51.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 $31.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 和 $30.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 说明 SiO_2 的表面亲油性有了很大的提高,且微波照射法改性的效果比常规回流法改性的效果好。

2.3 沉降实验

一般来说,极性粒子易分散于与之能润湿的液体中,而不易分散于非极性液体中;反之亦然。粒子在介质中如果难于分散,从表面能考虑,它必然易于集聚。影响沉降性质的因素有粒子大小、相对密度、电荷、介质粘度等。若粒子在液体中分散性好,则粒子间不易聚集和粘结,粒径小,沉降时间长。相反,若粒子分散性不好,则粒子间易于聚集,粒径较大,沉降速度快^[2]。

2.3.1 以水做溶剂的沉降实验

未处理的 SiO_2 溶于水中,形成稳定的悬浊液,说明其表面带有亲水基团,即 -OH 基团,而两种方法改性后的 SiO_2 完全漂浮在水面上,甚至由于毛细效应,试管内水面上方的试管壁上附有极薄的水膜, SiO_2 附在水膜上,出现了沿着管壁向上爬开的现象。这些现象说明了辛醇改性的 SiO_2 出现了极强的疏水性。

2.3.2 以环己烷做溶剂的沉降实验

常规回流法改性 SiO_2 的试管中呈淡黄色悬浊液,5 min 后,试管中上层溶液逐渐变清,12 min 后出现明显分层现象。

微波照射法改性 SiO_2 的试管中呈乳白色悬浊液,10 min 后,试管中上层溶液逐渐变清,30 min 后出现明显分层现象。可见,微波照射法改性 SiO_2 的亲油疏水性更强。

2.4 FT-IR 表征

由图 1 可见,a 为未处理 SiO_2 的红外曲线,它有一个宽强的不对称吸收峰,其最大值在偏向低频一方的 1100 cm^{-1} 附近,这是由 Si-O 伸缩振动引起的,此外在 800 cm^{-1} 还有一个弱吸收。曲线 b 和 c 另外在 2935.0 cm^{-1} 和 2864.0 cm^{-1} 附近都出现了很强的 C-H、C-CH₃、-CH₂ 的伸缩振动峰,说明辛醇与 SiO_2 发生了酯化反应,有机链已经结合在 SiO_2 上,从而达到改性的目的。

2.5 DTA 表征

从图 2 中可以看出,经干燥的白炭黑在升温过程中(至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右)不出峰,但经辛醇酯化改性后,

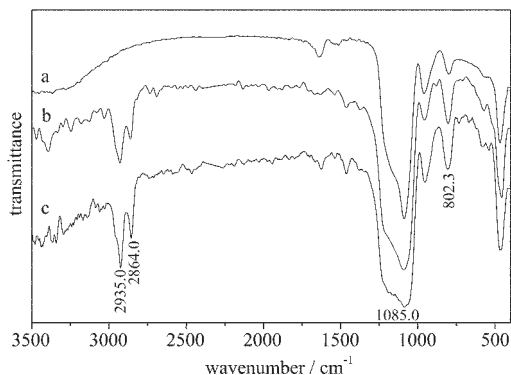
图1 SiO₂ 纳米粒子的 FT-IR 图谱

Fig.1 FT-IR spectra of nano-silica

a: bare silica; b: modified silica by the normal reflux method; c: modified silica by the microwave irradiation method

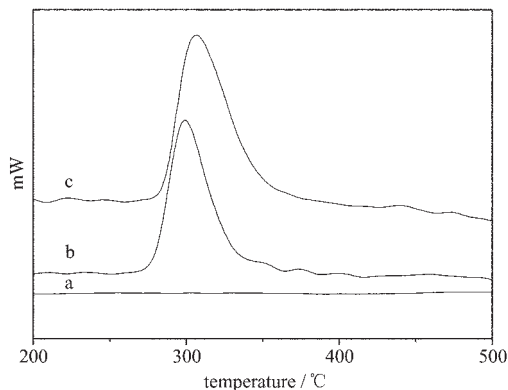
图2 SiO₂ 纳米粒子的 DTA 谱图

Fig.2 DTA curves of nano-silica

a: bare silica; b: modified silica by the normal reflux method; c: modified silica by the microwave irradiation method

由于表面上结合了有机基团, 因此升温至该有机物的热破坏温度(285 °C左右)时产生放热峰^[4]。同时从放热峰的面积与具体数据(常规回流法改性的 SiO₂ 纳米粒子放出的热量为 353.46 J·g⁻¹;微波照射法改性的 SiO₂ 纳米粒子放出的热量为 468.67 J·g⁻¹)可看出微波照射法比常规回流法的接枝率高。

2.6 TGA 表征

由图 3 知未经改性的 SiO₂ 纳米粒子失重 3.585%, 主要是粒子表面吸附的水导致的; 常规回流法改性的 SiO₂ 纳米粒子失重 17.285%, 微波照射法改性的 SiO₂ 纳米粒子失重 18.384%, 这说明了 SiO₂ 纳米粒子经改性后表面接枝了辛醇的 R 基团,

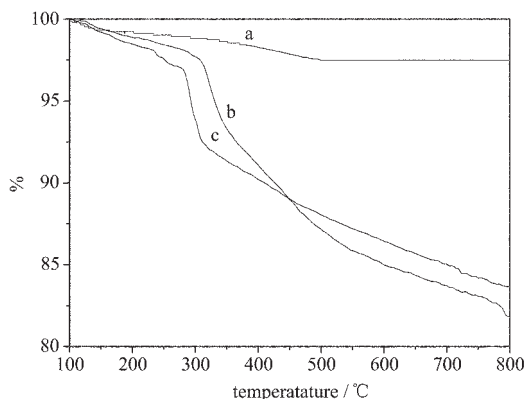
图3 SiO₂ 纳米粒子的 TG 谱图

Fig.3 TGA curves of nano-silica

a: bare silica; b: modified silica by the microwave irradiation method; c: modified silica by the normal reflux method

且微波照射法比常规回流法的接枝率高。

2.7 XPS 表征

两种改性方法得到的产物的 XPS 谱图是相似的, 图 4 与图 5 均为微波改性产物的谱图。图 4 在高结合能处有一峰, 这意味着 C-O 键的存在^[5]。该谱图可解析为两个组分, 在 284.5 eV 处的组分代表着 C-C 和 C-H 中的 C; 在 286.38 eV 处的组分代表着醇中或醚中的 C。

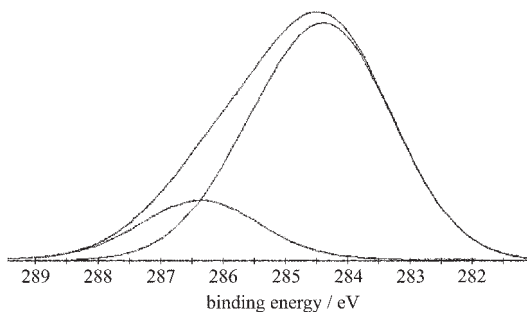
图4 改性 SiO₂ 的高分辨 C1s 谱图

Fig.4 High-resolution C1s spectrum of nano-silica modified by the microwave irradiation method

图 5 中 a 在 103.5 eV 处有一峰, 这是 SiO₂ 纳米粒子表面 Si-O 键的特征峰。而在图 5b 中, 有一个向低能方向的位移, 即在 103.0 eV 处有一峰。这意味着 Si-O-C 键的存在, 有机链已经结合在 SiO₂ 上。表面羟基中的 H 原子与 Si-O-C 结构中的 C 原子电负性相差不大 (H: 2.20, C: 2.45), 且与 Si 原子都是间接相连, 故 H 原子、C 原子电负性的差异不是影响图 5

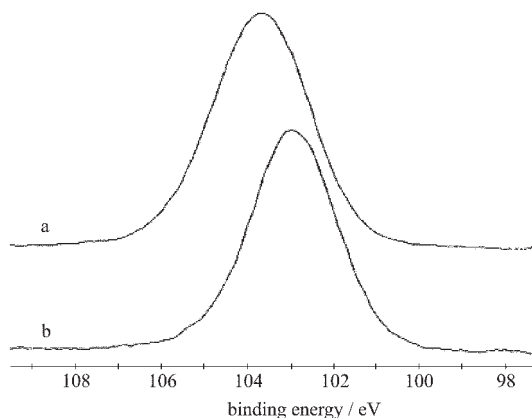


图 5 SiO_2 的高分辨 $\text{Si}2p$ 谱图

Fig.5 High-resolutoin $\text{Si}2p$ spectra of nano-silica
a: bare nano-silica; b: modified nano-silica by
the microwave irradiatio method

中两峰相对位移的决定因素,其位移的真正原因可能归结为试样所受压力、密度、热效应和表面电荷等物理、化学环境的影响,如 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ -中的烃基具有给电子效应,可导致 Si 原子表面电荷密度有所增加,使 Si 原子 $2p$ 电子所感受的屏蔽效应有所增加,从

而导致 Si 原子 $2p$ 电子结合能降低。

3 结 论

(1) SiO_2 与醇发生了酯化反应之后,其亲油疏水性得到了很大的提高。

(2) 微波照射对 SiO_2 的酯化反应有着促进作用,一定程度上提高接枝效率。

(3) 利用微波照射法可以有效地将辛醇接枝到 SiO_2 的表面,为 SiO_2 表面接枝含 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、卤素原子等基团的长分子链奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] Ossenkamp G. C., Kemmitt T. et al *Langmuir*, **2002**,**18**, 5749.
- [2] Fuji M. et al *Colloids and Surfaces*, **1999**,**154**,13.
- [3] SHEN Zhong(沈 钟) *Huagong Jinzhan (Advance of Chemical Engineering)*, **1993**,**3**(2),41.
- [4] Fuji M., Ueno S. et al *Colloid Polym Sci.*, **2000**,**278**,30.
- [5] Simen F., Spang S. et al *Colloid Polym Sci.*, **1998**,**276**,930.

Surface Modification of the Nano- SiO_2 with 1-Octyl Alcohol

QIAN Xiao-Jing LIU Xiao-Heng LU Lu-De CHEN Wen-Jie WANG Xin*

(Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

The reaction of nano- SiO_2 grafted with 1-octyl alcohol was carried out by the normal reflux and the microwave irradiation method respectively. The surface structure and characteristics of modified silica powder were studied and characterized by various experiments and methods such as contact angle, viscosity, FT-IR, DTA, TGA, XPS et al. The results indicated that the nano- SiO_2 surface was modified notably by the two methods. Compared with the normal reflux method, the microwave irradiation method has the merits of promoting the reaction and increasing the grafting rate.

Keywords: nano- SiO_2 normal reflux microwave irradiation surface modification