

二氧化硅与液体介质的亲和性表征

杜翠鸣* 邢燕侠 柴颂刚 郝良鹏 陈文欣

(广东生益科技股份有限公司, 国家电子电路基材工程技术研究中心, 东莞 523808)

摘要: 利用动态核磁脉冲(Dynamic NMR)技术对高浓度的二氧化硅浆料的亲和性进行研究, 并建立表征束缚层厚度与亲和性的定量模型。结果表明, 在纯丁酮溶剂中, 二氧化硅的含量越高, 分散时间越长, 填料表面束缚层厚度越大; 而在树脂溶液体系中, 在 30% 二氧化硅含量附近, 填料表面束缚层厚度最大。当处理剂用量约为 0.5%(w/w)时, 颗粒表面与介质的吸附作用最强。使用不同处理剂制备的二氧化硅浆料, 其表面吸附效应也有所不同, 并且当浆料静置 16 h 后, 其厚度层发生不同的变化, 在丁酮体系中, 束缚层厚度部分增加, 而甲苯体系中, 束缚层厚度减小。

关键词: 动态核磁脉冲; 二氧化硅浆料; 界面特性; 弛豫时间

中图分类号: TM215

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)05-0777-05

DOI: 10.11862/CJIC.2016.084

Compatibility Characterization of Silica with Liquid Medium

DU Cui-Ming* XING Yan-Xia CHAI Song-Gang HAO Liang-Peng CHEN Wen-Xin

(Shengyi Technology Co., Ltd, National Engineering Research Center of Electronic

Circuits Base Materials, Dongguan, Guangdong 523808, China)

Abstract: The compatibility of high silica content slurry were studied by using dynamic nuclear magnetic resonance (NMR) technique, and the quantitative model for the characterization of the adsorption layer thickness and affinity was established. The result showed that in the pure methyl ethyl ketone (MEK) solvents system, higher silica content and longer dispersing time, thicker thickness of the adsorption layer was. While in the resin solution system, the thickest thickness of surface adsorption layer was at about 30% silica content. The interaction strength of particle and solvent was strongest when dealing with about 0.5%(w/w) of treating agent. Moreover, there was great different thickness of adsorption layer with different treating agent and different standing time. In the MEK system, the surface-bound solvent increased after standing 16 h, while in the toluene system, the surface-bound solvent decreased.

Keywords: dynamic NMR; silica slurry; interfacial properties; relaxation time

0 引言

二氧化硅浆料被广泛应用到多个行业, 而其体系的稳定性、多相结构的亲和性对浆料的储存与使用具有直接影响。目前, 浆料体系亲和性的表征手段主要包括利用动态光散射测试粒子的分散状

态^[1], 利用 TEM、SEM 等观察粒子的形貌、团聚状态等^[2], 但是这些测试方法均不能测试浆料原始状态下的情况。动态光散射测试法需要稀释到一定浓度方可检测; 而 TEM/SEM 则需要将颗粒与液体分离后才能进行观察。虽然有报道指出可利用原子力显微镜近距离的检测到颗粒表面状况^[3], 但是这种技

收稿日期: 2015-11-19。收修改稿日期: 2016-01-22。

*通信联系人。E-mail: ducm@syst.com.cn

术和上述方法一样没有解决浆料体系的最基本和最重要的特性,即悬浮粒子之间的相互作用以及其与介质间的作用力。

动态 NMR 可以直接利用颗粒表面分子运动的弛豫时间来检测颗粒与介质分子间的吸附作用,这对均相和非均相浆料体系研究有着重要的意义。经典化学理论认为,分子运动可以由自旋-晶格弛豫时间(T_1)和自旋-自旋弛豫时间(T_2)两个弛豫时间来表征。其中, T_1 与观察核的链合环境有关,对局部高频运动灵敏,而质子的 T_2 则对分子中长链的平移运动灵敏,故动态 NMR 的弛豫时间可提供较宽范围的运动信息^[4-5]。

目前,大部分研究主要聚焦在利用动态 NMR 表征低浓度浆料或样品两相快速交换模型^[6-10],但暂未发现有用于高浓度浆料等更切合实际应用的研究。因此,本研究的主要目的是利用 NMR 弛豫时间表征高浓度二氧化硅浆料中颗粒与介质分子间的相互作用,并对在不同的浆料样品中所观察到的实验结果进行分析与讨论。

1 实验部分

1.1 材料与设备

球形硅微粉,平均粒径 0.5 μm (日本 Admatechs);四溴双酚 A 型环氧树脂,DER530A80(美国陶氏);低聚硅烷、乙烯基硅烷(美国道康宁);长链脂肪胺(上海曼迪新材料科技有限公司);行星式球磨机,QM-QX,南京大学仪器厂;微核脉冲仪,Acorn area,美国 Xigo Nanotools 公司。

1.2 SiO_2 -MEK 浆料及 SiO_2 -甲苯浆料的制备

将一定量的二氧化硅粉体和一定量(0~2%)的处理剂加入到一定量的丁酮(MEK)或甲苯溶剂中搅拌 10 min,然后加入到球磨机球磨一定时间,分别得到固含量为 10%~70%的 SiO_2 -MEK 浆料以及固含量为 50%的 SiO_2 -甲苯浆料。

1.3 SiO_2 -树脂-MEK 浆料的制备

将一定量的二氧化硅粉体和树脂含量为 30%的树脂-丁酮(MEK)溶液混合搅拌 10 min,然后加入到球磨机球磨一定时间,分别得到 SiO_2 含量为 10~60%的 SiO_2 -树脂-MEK 浆料。

1.4 NMR 测试

将一定量的浆料注入直径为 5 mm 核磁管中,密封,然后将其插入测试槽中稳定 5 min 后测试并读取数据,测试强度为 13 MHz。

2 结果与讨论

2.1 基本模型

对于浆料体系,两相的交换模型常常被用作分析颗粒与介质吸附-脱附状态的基础模型,其中,介质可以是一个连续相抑或添加到浆料当中的少量添加剂。本模型假设只有两个分子层存在:一个是与颗粒分子紧紧相结合的束缚层,另一个是游离层,即自由层,如图 1 所示。

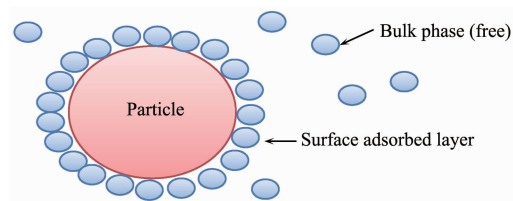


图 1 颗粒表面层结构

Fig.1 Surface structure of particle

弛豫时间(T_1 或 T_2)可以归结为表面束缚层和自由层的弛豫时间^[4-5,11]:

$$\frac{1}{T_{\text{obs}}} = \frac{X_f}{T_f} + \frac{X_b}{T_b} \quad (1)$$

式中, T_{obs} 为弛豫时间, T_b 为束缚层弛豫时间, T_f 为自由层弛豫时间, X_b 和 X_f 分别为束缚层和自由层的物质的量分数。

弛豫时间主要取决于 2 个因素:(1) 相互作用力;(2) 与颗粒表面结合的介质分数。实际上,弛豫时间是束缚介质与自由介质的弛豫时间总和,可以用一个简单的二元模型来描述:系统中所有的介质被分为自由层的和束缚层的,所有的束缚介质只有一个单一的弛豫时间 T_b ,这些束缚介质在颗粒表面形成均匀的厚度为 δ 的吸附层,其中颗粒的比表面积为 $A(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$,固体颗粒密度为 P_s ,束缚介质的体积分数为 Φ_b ,那么

$$\Phi_b = V_b/V_T = \delta A P_s \Phi_s = k \Phi_s \quad (2)$$

式中, Φ_s 为固体的体积分数; V_b 为束缚层的体积; V_T 为总体积(固体加介质); $k=\delta A P_s$,该参数包括相互作用及表面束缚层厚度。对于 Φ_s 可用式 3 表示

$$\Phi_s = V_s/V_T = \frac{m_s}{P_s} / \left(\frac{m_s}{P_s} + \frac{m_w}{P_w} \right) = \frac{1}{1 + \frac{m_w}{P_w} \frac{P_s}{m_s}} \\ = \left[1 + \left(\frac{P_s}{P_w} \right) \frac{1-w}{w} \right]^{-1} \quad (3)$$

式中, V_s 为固体的体积; P_w 为介质密度; m_w 为介质的质量, m_s 为固体的质量; w 为固体的质量分数。假

设式 3 中自由介质和束缚介质的密度都是相等的,总介质的物质的量分数为 X_b ,那么可得出式 4。

$$X_b = k \left(\frac{P_w}{P_s} \right) \frac{1-w}{w} \quad (4)$$

由于在质子核磁共振光谱中观察到 1 个单一的介质峰,自由介质和束缚介质的交换率大于核磁共振扫描速度^[4]。因此, T_1 和 T_2 可以用同一个弛豫时间(T_{obs})来表示,将式(4)代入式(1)即可得到弛豫率(R_{sp})的公式:

$$R_{sp} = \frac{T_f}{T_{obs}} - 1 = \delta A P_w \frac{1-w}{w} \left(\frac{T_f}{T_b} - 1 \right) \quad (5)$$

这里的弛豫率(R_{sp})被定义为 $(T_f/T_{obs})-1$ 。在体系中,附着于粒子表面的液体分子运动受限,而未与粒子表面接触的液体分子是可自由移动的。因此,当外加的磁场消失后,束缚层的液体分子回归原来状态所需的时间较短,束缚层分子的弛豫时间(T_b)比自由层分子的弛豫时间(T_f)短很多,即 $T_f \gg T_b$ ^[4]。从式 5 可以看出,弛豫率 R_{sp} 正比束缚层厚度,当为同种物料且浆料的浓度一定时,公式中表面积 A 以及物料密度 P_w 相同,则 R_{sp} 值越大,说明固体颗粒与介质间的作用力越大,吸附层厚度越大,颗粒与介质间的相容性越好^[12]。因此, R_{sp} 值可用于表征在不同浓度下(尤其是高浓度),二氧化硅与不同的溶液介质间界面亲和性。

2.2 不同浓度的 SiO₂-MEK 的亲和性

图 2 为不同含量 SiO₂ 的 MEK 的弛豫率图。由图 2 可知,质量浓度越高,其弛豫率越高。另外,还可以看出,即使填料含量高达 70%,被颗粒吸附的溶剂分子仍然明显增多,说明该填料在溶液状态下的比表面积较大,该浆料体系的分散性较好,没有

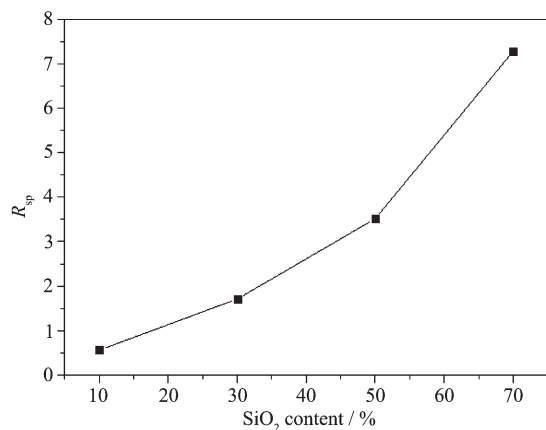


图 2 不同 SiO₂ 含量的 MEK 的弛豫率(R_{sp})

Fig.2 R_{sp} of MEK with different contents of silica

或很少存在团聚,即二氧化硅与溶剂 MEK 具有良好的亲和性。

2.3 不同浓度的 SiO₂-环氧树脂溶液的亲和性

图 3 为不同含量 SiO₂ 的树脂溶液的弛豫率测试结果。图 3 显示,在树脂体系中,随着颗粒质量浓度的增大,其弛豫率呈先上升后下降的过程。在 0~30% 的浓度范围内,随着浓度的逐步提高,吸附在颗粒表面的溶剂分子和树脂分子越多,颗粒与介质间的相容性也越好。当颗粒质量浓度达到 30% 左右,颗粒表面吸附的介质分子达到饱和状态,弛豫率出现峰值。随着颗粒浓度进一步增大,这种吸附-脱附平衡被打破,使体系处于不稳定的状态,颗粒表面的吸附层厚度减小, R_{sp} 值下降。该测试结果与颗粒在纯溶剂中的实验结果有所差异,可能是因为树脂分子的分子量较大,相对溶剂分子而言,同样质量的树脂分子数减少,可被吸附的分子数也相应的减少,因此当颗粒浓度超过一定量时,颗粒与树脂的作用力减弱,体系稳定性下降。

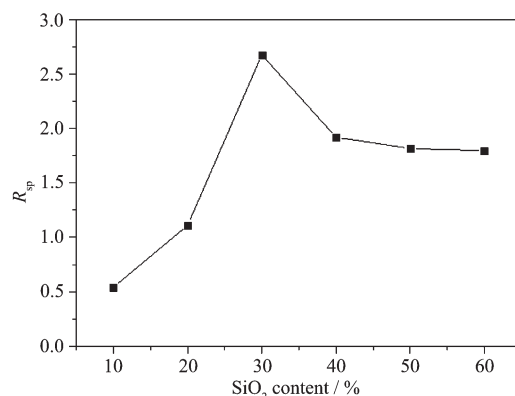
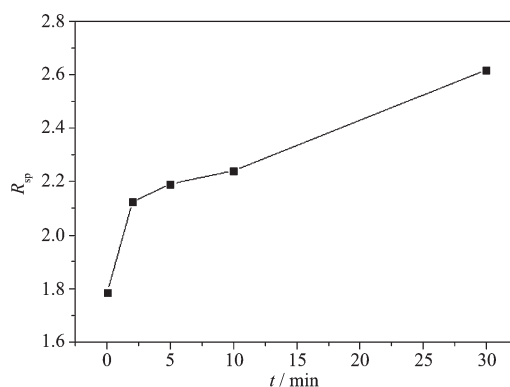


图 3 不同 SiO₂ 含量的树脂溶液(30%)的弛豫率(R_{sp})

Fig.3 R_{sp} of resin solution (30%) with different silica contents

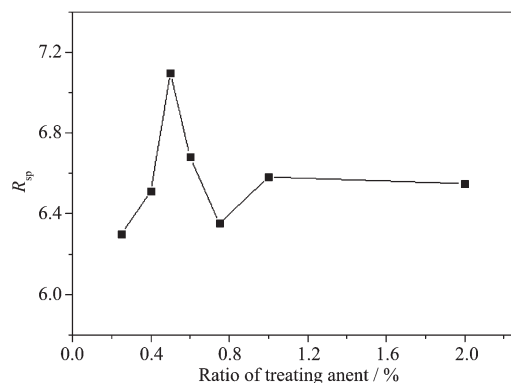
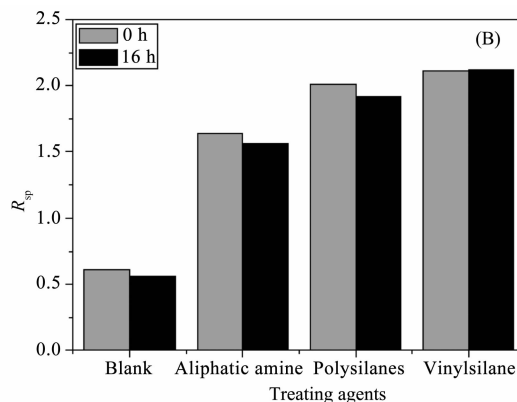
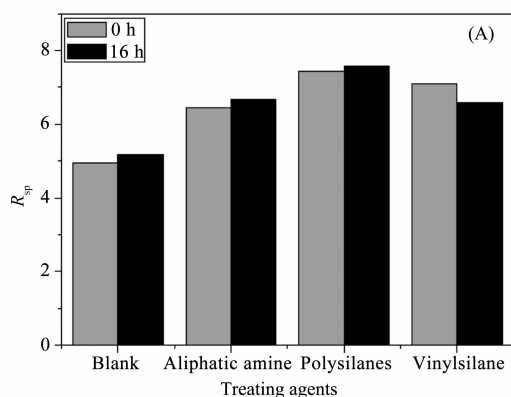
2.4 不同分散时间对 SiO₂-MEK 的亲和性的影响

分散时间作为一项重要的分散工艺参数,对粒子的分散效果以及粒子稳定性具有直接的影响。从图 4 可知,随着分散时间的增加, R_{sp} 也随之增加。 R_{sp} 反映了束缚层厚度,说明随着分散时间的增加,粒子表面吸附的溶剂层增加。团聚粒子被打散,体系中颗粒的粒径不断减小,粒子在溶液中的比表面积增大,表面可吸附的介质分子增多,束缚介质层增加。在实验范围内,分散时间越长,粒子的分散性越好。图 4 的测量结果说明 R_{sp} 的结果与分散性的预期结果一致,即 R_{sp} 可以用来定性表征浆料的分散性。

图 4 不同分散时间对 R_{sp} 值的影响Fig.4 Effect of different dispersion time on R_{sp}

2.5 不同处理剂用量对 SiO_2 -MEK 的亲和水性的影响

使用处理剂对填料表面进行改性,以改变粒子表面的物化性质和赋予与其他物质相结合的各种官能团,一方面可以降低粒子的表面能并增加与有机相的亲水性,改善填料在胶液体系的浸湿性和分

图 5 处理剂用量对 R_{sp} 值的影响Fig.5 Effect of the ratio of treating agent on the R_{sp} 图 6 处理剂种类及静置时间对不同溶剂体系的 R_{sp} 值的影响: (A) MEK 体系, (B) 甲苯体系Fig.6 Effects of different treating agent and standing time on R_{sp} of different systems: (A) MEK, (B) toluene

散性;另一方面可以增强粒子与聚合物基体的相容性,使填料粒子在聚合物基体中均匀分散^[13]。从图 5 可以看出,随着处理剂用量的增加,其 R_{sp} 呈先上升后下降的过程,存在一个峰值。说明处理剂的用量存在最佳值,当用量低于最佳值(约 0.5%)时,颗粒未能与溶剂分子充分浸润, R_{sp} 值较低;当用量高于最佳值时,处理剂与溶剂分子存在明显的竞争关系,降低了颗粒表面的束缚层厚度, R_{sp} 值减小。

2.6 处理剂种类及静置时间对 SiO_2 /溶剂吸附界面影响

图 6 为 SiO_2 在不同溶剂体系中经过不同处理剂处理以及静置 16 h 后的 R_{sp} 测试结果图。结果显示, SiO_2 在 MEK 溶剂体系(图 6A)和甲苯溶剂体系(图 6B)中添加了处理剂后,体系的 R_{sp} 值均明显增加,尤其是甲苯溶剂体系,说明颗粒与溶剂分子间的亲和性均得到明显改善。其中,在 MEK 体系中,低聚硅氧烷(polysilanes)的处理效果最佳,其次是乙烯基硅烷(vinylsilane)和长链脂肪胺(aliphatic amine)。在甲苯体系中,乙烯基硅烷的处理效果最佳,其次是低聚硅烷和长链脂肪胺。而静置 16 h 后测试发现,不同表面处理剂对两相体系亲和性的改善呈现出不同的时间依赖性。

在 MEK 体系中(图 6A),低聚硅烷和长链脂肪胺以及空白组的亲和浸润性均有所改善,但乙烯基硅烷组的亲和性明显变差。这可能因为乙烯基处理剂为低极性处理剂,而二氧化硅表面羟基较多,极性较大,二者的极性相差较大。表面处理过程中的样品,由于存在机械力的作用,处理剂与颗粒接触点较多,颗粒表面被众多处理剂分子包覆,与溶剂的亲水性较好。静置一段时间后,因处理剂与填料的极性相差

较大,表面处理剂发生脱附,导致颗粒的表面亲和性变差。其余2组处理剂(低聚硅烷和长链脂肪胺)与二氧化硅的极性相差较小,与二氧化硅的结合较好,较难脱附。也可能因为这两种处理剂分子链段较长,挪动较为缓慢,与二氧化硅表面的反应较为缓慢,因此,静置一段时间后,亲和性反而改善。空白组则因缺少处理剂的作用,需要较长时间驱赶表面气泡,使溶剂分子与填料表面进行吸附并浸润,静置一段时间后,填料表面束缚层厚度增加。

在甲苯体系中(图6B),静置16 h后,其 R_{sp} 结果与 SiO_2 -MEK浆料的结果相反,除了乙烯基硅烷处理组,其余样品的亲和浸润性均有所恶化,这可能是因为 SiO_2 表面极性较大,丁酮属于中极性溶剂,经处理剂处理后,二者相容性和稳定性相对较好;而甲苯属于低极性溶剂, SiO_2 经表面处理剂处理后,二者相容性虽有所改善(R_{sp} 值均明显增大),但由于两者极性相差较大,相对的稳定性较差,静置一段时间后,两者的亲和性变差(图6B中,前3组 R_{sp} 值均有所下降)。乙烯基处理剂属于低极性处理剂,与甲苯的相容性相对较好,整个体系的稳定性较好,乙烯基组的 R_{sp} 值变化不大。

另外,从图6可发现, SiO_2 在MEK体系(图A)的 R_{sp} 值远大于在甲苯体系(图B)中的 R_{sp} 值,说明 SiO_2 与MEK的亲和性明显优于与甲苯的亲和性。

3 结 论

建立的束缚层厚度与亲和性的NMR测试模型可以定量的表征颗粒-介质之间的相互作用及相容

性。该模型可用于粉体质量的监控、溶剂种类和处理剂种类的筛选以及分散工艺的研究,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Nickel C, Angelstorf J, Bienert R, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2014**,**16**(2):1-12
- [2] Al-Hamdi A, Sillanpää M, Dutta J. *J. Mater. Sci.*, **2014**,**49**(14):5151-5159
- [3] Afzal A. *Spectrosc. Lett.*, **2015**,**48**(6):411-416
- [4] Mackay R, Zhang J, Wu Q, et al. *Colloids Surf., A*, **2004**,**250**(1/2/3):343-348
- [5] Nelson A, Jack K S, Cosgrove T, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**(7):2750-2755
- [6] Verma V, Balasubramanian K. *Mater. Sci. Eng. C*, **2014**,**41**: 292-300
- [7] Al-Hinai M H, Al-Hinai A T, Dutta J. *J. Mater. Sci.*, **2014**,**49**(20):7282-7289
- [8] Cooper C L, Cosgrove T, Van Duijneveldt J S, et al. *Soft Mater.*, **2013**,**9**(30):7211-7228
- [9] Chen J, Hirasaki G J, Flaum M. *J. Pet. Sci. Eng.*, **2006**,**52**(s1-4):161-171
- [10] Aepuru R, Panda H S. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**(33): 18868-18877
- [11] Flood C, Cosgrove T, Espidel Y, et al. *Langmuir*, **2008**,**24**(15):7875-7880
- [12] Mears S J, Cosgrove T, Thompson L, et al. *Langmuir*, **1998**,**14**(5):997-1001
- [13] Sun Y. *Thesis for the Doctorate of Georgia Institute of Technology*, **2006**.